

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Mention Sciences)

PAR

LUCIEN DOLLÉ

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1^{re} THÈSE

RECHERCHES SUR LES LIMITES D'INFLAMMABILITÉ DE VAPEURS DE COMPOSÉS SOLIDES
L'INFLAMMATION ÉLECTRIQUE DES MÉLANGES
DE VAPEURS DE NAPHTALÈNE ET D'ANHYDRIDE PHTALIQUE AVEC L'AIR

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ÉTAT ACTUEL DE LA PHYSIQUE DES LUMINOPHORES

Soutenues le 14 janvier 1953, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. E. DARMOIS	{	Président.
		P. LAFFITTE		Examineurs.
		M. GELOSO		

1953

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Mention Sciences)

PAR

LUCIEN DOLLÉ

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1^{re} THÈSE

RECHERCHES SUR LES LIMITES D'INFLAMMABILITÉ DE VAPEURS DE COMPOSÉS SOLIDES
L'INFLAMMATION ÉLECTRIQUE DES MÉLANGES
DE VAPEURS DE NAPHTALÈNE ET D'ANHYDRIDE PHTALIQUE AVEC L'AIR

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

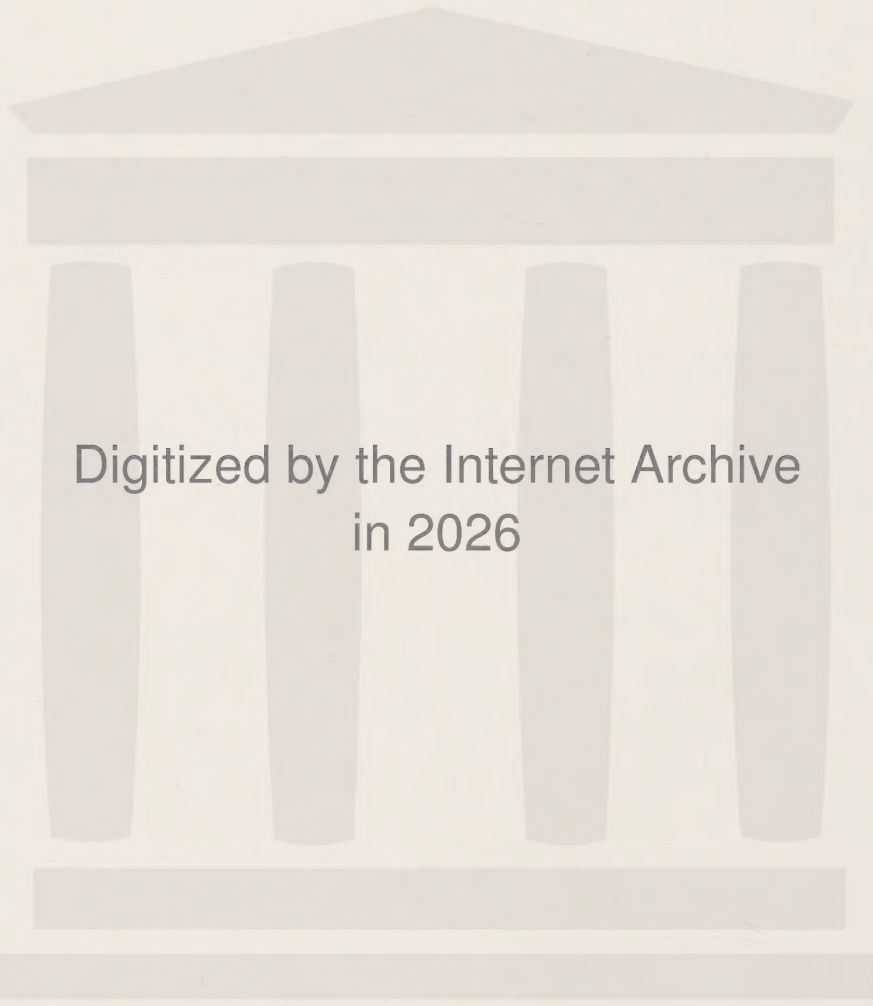
ÉTAT ACTUEL DE LA PHYSIQUE DES LUMINOPHORES

Soutenues le 14 janvier 1953, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. E. DARMOIS	{	Président.
		P. LAFFITTE		Examineurs.
		M. GELOSO		

RECHERCHES SUR LES LIMITES D'INFLAMMABILITÉ
DE VAPEURS DE COMPOSÉS SOLIDES

L'INFLAMMATION ÉLECTRIQUE
DES MÉLANGES DE VAPEURS DE NAPHTALÈNE
ET D'ANHYDRIDE PHTALIQUE AVEC L'AIR



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Dojen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions.	P. DRACH	T	Zoologie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	KASTLER	T	Physique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de physique.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	EPHROSSI	T	Génétique.
FÖCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.	BAUER	T	Chimie-physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	RIVIÈRE	T	Géologie (P.C.B.).
JOB	T	Chimie générale.	GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	LUCAS	T	Physique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS	T	Évolution des êtres organisés.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	ARNULF	T	Optique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	MAX MORAND	T	Physique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	SOLEILLET	T	Physique.
TOUSSAINT	T	Technique aéronautique.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	DANJON	T	Astronomie.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	FROMAGEOT	T	Chimie biologique.
CHAZY	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	LAPORTE	T	Physique générale et radio-activité.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	JANET	T	Mathématiques générales.
DUPONT	T	Théories chimiques.	PETIT	T	Biologie maritime.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et géologie dynamique.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).
AUBEL	T	Chimie biologique.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie-physique.
M ^{me} JOLIO-CURIE	T	Physique générale et radio-activité.	THELLIER	T	Physique du globe.
PLANTEFOL	T	Botanique.	AUDUBERT	T	Électrochimie.
CABANNES	T	Recherches physiques.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	GRIVET	T	Radio-électricité.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la géométrie.	THIERY	T	Mécanique appliquée.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DUBREIL	T	Mathématiques générales.
WYART	T	Minéralogie.	QUELET	T	Chimie (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CHAMPETIER	T	Chimie appliquée.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
MONNIER	T	Physiologie générale.	JUNG	T	Pétrographie.
PIVETEAU	T	Géologie.	TRILLAT	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique.	WIEMANN	T	Chimie (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. supérieure).	JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.).
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
FAVARD	T	Mécanique générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
COULOMB	T	Physique du globe.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	HOCART	T	Minéralogie.
			MACHEBŒUF	T	Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
			COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
			MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
			CHOQUET	T	Calcul différentiel.
			FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
			GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
			JOST	T	Biologie (P.C.B.).

Secrétaire Ch. MONIER

A mon Maître,

M. Paul LAFFITTE

*Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris*

Hommage de profonde gratitude.

A mes Parents,

A ma Femme,

A mes Enfants,

Témoignage de vive affection.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie générale à la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur P. LAFFITTE. Nous sommes heureux de lui présenter ici l'expression de toute la reconnaissance que nous lui devons, à la fois pour l'intérêt constant qu'il n'a cessé de nous témoigner tout au long de ces recherches, et pour tous les conseils théoriques et pratiques que son expérience personnelle lui a permis de nous prodiguer.

Qu'il nous soit permis de remercier bien vivement M. E. DARMOIS, Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne, M. M. GELOSO, Maître de Conférences, Directeur du Laboratoire d'Enseignement de Chimie de la Faculté des Sciences, du grand honneur qu'ils nous font de s'intéresser à nos résultats, et d'avoir accepté de faire partie du Jury de notre thèse.

Nous exprimons notre reconnaissance à M. le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'attribution d'une subvention qui nous a permis d'accomplir ce travail.

Nous remercions particulièrement la Compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey qui a mis à notre disposition une partie du matériel et des appareils de mesures dont nous avons besoin.

Nous devons des échanges de vues et des conseils très précieux à MM. FRÉLING, DUGLEUX et GUÉNOCHE, et nous pensons à la sympathie que nous avons trouvée auprès de nos camarades de Laboratoire.

Enfin, nous ne saurions oublier le personnel du Laboratoire de Chimie générale, mais nous nous souviendrons toujours de son inlassable dévouement.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
TABEAU DES NOTATIONS EMPLOYÉES	3

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

1. — Les théories de la vitesse de propagation des flammes.....	5
A. — La théorie thermique	5
B. — La théorie thermo-cinétique ou quasi-thermique	6
C. — La théorie de Bechert	9
D. — La théorie chimique	11
E. — Le retour à la théorie thermique	11
2. — L'inflammation par étincelle électrique	13
A. — La théorie thermique	13
B. — La théorie quasi-thermique.....	14
C. — La théorie électrique	15
3. — Les limites d'inflammabilité	16
A. — Selon la théorie thermique et la théorie chimique	17
B. — Selon la théorie de Bechert	17

CHAPITRE II

LA DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES LIMITES D'INFLAMMABILITÉ

Les solutions expérimentales connues et leur appréciation sommaire	21
Définition des problèmes abordés dans ce travail	22
Description de l'appareil	22
Le mélangeur et son principe	22
Description générale de l'appareil et mode opératoire	27
Le circuit électrique	29

CHAPITRE III

L'INFLAMMATION DES MÉLANGES ET VAPEURS DE NAPHTALÈNE ET D'AIR

Produit employé.....	31
Les résultats connus.....	31
Description des sections isothermes du domaine d'inflammabilité	32
Le problème de la limite supérieure aux basses températures	40
Les sections isobares du domaine d'inflammabilité	43
Les sections isoconcentrations	47

CHAPITRE IV

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES
EN RELATION AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX
DU CHAPITRE III

	PAGES
Les limites d'inflammabilité	50
La combustion des hydrocarbures dans l'air	51
Le contrôle expérimental de la théorie de Bechert	51
Le sens du déplacement des limites d'inflammabilité en fonction de la température initiale des gaz	55
Le calcul théorique du déplacement des limites d'inflammabilité en fonction de la température initiale des gaz	57

CHAPITRE V

L'INFLAMMATION DES MÉLANGES
DE VAPEURS D'ANHYDRIDE PHTALIQUE ET D'AIR

Produit employé	60
Les résultats	60
Description des sections isothermes du domaine d'inflammabilité	61
Le problème de la limite supérieure aux basses températures	61
Les sections isobares du domaine d'inflammabilité	72
Les sections isoconcentrations	74

CHAPITRE VI

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES
EN RELATION AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX
DU CHAPITRE V

La combustion de l'anhydride phtalique dans l'air	76
L'application de la théorie de Bechert	78
Le calcul théorique du déplacement des limites d'inflammabilité en fonction de la température initiale des gaz	80

CHAPITRE VII

Conclusions	81
BIBLIOGRAPHIE	84

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le travail que nous allons décrire a eu pour objet d'étudier l'inflammation électrique de mélanges avec l'air des vapeurs de composés organiques solides à la température ordinaire, et ayant une très faible tension de vapeur.

Cette étude nous a conduits à mettre au point une méthode expérimentale, et à étudier la variation des limites d'inflammabilité avec la température initiale des gaz frais.

Dans le chapitre premier, constituant l'introduction proprement dite, nous avons exposé le plus sommairement possible les principales théories récentes ou entièrement nouvelles qui permettent de justifier nos recherches, le fondement théorique et la définition des grandeurs et des termes que nous employons, et dont nous faisons l'étude.

Nous avons systématiquement renoncé à nous étendre sur les exposés théoriques et fondamentaux qui font déjà partie de la littérature classique, pour ne citer que les théories et les points de vue postérieurs à 1948.

Le chapitre II est consacré à la mise au point et à la description de notre appareillage et du mode opératoire.

Les chapitres suivants constituent l'exposé de nos résultats expérimentaux, leur interprétation et leur rapport avec la théorie.

Une conclusion sommaire fait l'objet du dernier chapitre.

NOTATIONS EMPLOYÉES AU COURS DU TRAVAIL

Les indices 0 et f se rapportent aux gaz non brûlés (0) et brûlés (f = flamme) :

v_f , vitesse de propagation de la flamme;

v , vitesse d'écoulement des gaz frais ou non brûlés;

λ , conductibilité thermique;

T_0 , température des gaz frais;

T_i , température d'inflammation;

T_f , température finale, de combustion, ou de la flamme;

T , température variable;

c_p , chaleur spécifique à pression constante;

ρ , masse spécifique;

ρ_0 , masse spécifique à la température de départ T_0 ;

Q , chaleur de réaction;

U , vitesse de réaction ($\text{mol}/\text{cm}^3/\text{s}$);

t , variable temps;

D , coefficient de diffusion;

σ , concentration en combustible aux limites d'inflammabilité;

σ_s , concentration stoechiométrique.

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

Une première étude scientifique de la propagation des flammes en milieu gazeux remonte à DAVY [1]. Mais c'est MALLARD et LE CHATELIER qui, après un travail expérimental considérable, sont à l'origine de l'interprétation théorique du phénomène [2]. Nous nous occuperons ici des limites d'inflammabilité et de leur variation avec la température initiale, l'inflammation étant produite par étincelles électriques. Nous allons d'abord résumer brièvement comment l'on interprète aujourd'hui la propagation d'une flamme, et l'inflammation par source localisée. C'est faire l'étude de la vitesse de propagation.

1 LES THÉORIES DE LA VITESSE DE PROPAGATION DES FLAMMES

A. — La théorie thermique.

Des essais d'interprétation de la vitesse de propagation des flammes ont été faits de très bonne heure, et c'est la théorie thermique qui est la première en date. C'est elle aussi qui a donné lieu au plus grand nombre de travaux et de modifications. Le principe en est que les gaz frais sont chauffés par conductibilité thermique, à l'approche de la zone dans laquelle une flamme a pris naissance, jusqu'à ce que, par suite de leur élévation de température, la réaction chimique se déclenche. Mais les difficultés mathématiques n'ont pas permis de présenter cette théorie sans faire des hypothèses simplificatrices très étendues, et c'est pourquoi, notons-le dès à présent, malgré des succès qualitatifs confirmés très souvent, des objections se multiplièrent dans ces derniers temps, pour s'opposer à cette théorie, jusqu'à vouloir lui ôter toute raison d'être. Cependant, nous le verrons par la suite, elle a conservé des adeptes, et, tout récemment, elle vient d'être reprise et remise au premier plan par BARTHOLOMÉ et HERMANN [3].

Donc, MALLARD et LE CHATELIER publièrent un mémoire que les paroles de NERNST, dans son traité de chimie théorique, ont rendu classique. Ils introduisent les notions de température d'inflammation et de vitesse de propagation de la flamme, en donnant la première formule pour exprimer cette vitesse. Pour que la flamme puisse brûler, de façon stationnaire, il faut que les gaz frais, qui arrivent avec une vitesse v , reçoivent continuellement la quantité de chaleur $c_p v (T_i - T_0)$, et cet apport de chaleur doit être maintenu à l'endroit x sur la courbe de distribution des températures, où le

gradient de température est $\frac{dT}{dx}$, et que les auteurs admettent être proportionnel à $T_f - T_i$. La formule qui en résulte est :

$$(1) \quad v_f = \frac{k\lambda}{c_p} \cdot \frac{T_f - T_i}{T_i - T_0}.$$

D'autres auteurs ont essayé, par la suite, de faire des hypothèses plus solides concernant le gradient de température au point d'inflammation. C'est ainsi qu'il convient de citer les noms de CRUSSARD [5], JOUGUET [6], NUSSELT [7] et EUCKEN [4]. Leurs théories ont ceci de commun, qu'elles mettent en relation ce gradient de température avec la vitesse de la réaction chimique au-dessus du point d'inflammation. Des idées très claires ont été exposées par EUCKEN, qui admet un profil linéaire des températures, au-dessus de celle d'inflammation. Son facteur de proportionnalité reste $T_f - T_i$. Il suppose, d'autre part, que le bilan chimique progresse linéairement, et son gradient de température devient proportionnel au rendement chimique. Comme cette grandeur est égale au bilan chimique par unité de temps, divisé par v , le gradient de température devient inversement proportionnel à v . Dans sa formule finale nous allons donc trouver v_f^2 . Pour le reste, cette formule, comme celle de tous les auteurs cités, reste semblable à celle de Le Châtelier, et nous y retrouvons notamment encore le facteur :

$$\frac{\lambda}{c_p} \cdot \frac{T_f - T_i}{T_i - T_0}.$$

La faiblesse de cette théorie thermique est qu'il n'ait pas été trouvé de relations indépendantes pour la vitesse de la réaction chimique au-dessus de T_i , et pour cette grandeur même. Il a été constaté très vite que T_i , rentrant dans les formules; n'avait rien de commun avec les températures d'inflammation dans les expériences statiques. Au contrôle quantitatif, seules pouvaient subsister les relations :

$$v_f^2 \sim \frac{\lambda}{c_p} \quad \text{ou} \quad v_f \sim \frac{\lambda}{c_p}.$$

La théorie thermique met donc au premier plan le phénomène purement physique de la conductibilité thermique, en négligeant trop l'aspect cinétique des réactions chimiques qui sont, en fin de compte, à la base du problème. Sa température d'inflammation est celle au-dessous de laquelle il n'y a pratiquement pas de réaction, au-dessus de laquelle il se déclenche une réaction rapide, mais de vitesse finie, qui est responsable du profil des températures dans la flamme et du transport de chaleur vers les gaz frais.

B. — La théorie thermo-cinétique ou quasi-thermique.

Des travaux constituant la base de cette théorie ont été développés par PAYMAN et WHEELER [8]. Deux facteurs déterminent la variation de la vitesse de combustion en fonction de la composition du mélange qui réagit :

a) la température de combustion;

b) ses relations avec les concentrations, selon l'ordre partiel de la réaction par rapport aux différents composants.

Le problème a été repris avec succès dans les années 1938 et suivantes, après des travaux préparatoires de JOST [9], par des auteurs russes [10] qui poursuivaient le but de faire rentrer les résultats expérimentaux, alors connus, dans le cadre général de la cinétique des réactions, en créant une théorie thermo-cinétique de la propagation des flammes, confirmant d'ailleurs parfaitement l'exactitude des vues de PAYMAN et WHEELER, et dont le grand progrès est de permettre en principe le calcul absolu des vitesses en partant de données physiques et cinétiques. Il convient de citer également, comme préliminaires à cette théorie, les travaux de LEWIS et VON ELBE [11], qui ont été les premiers à noter le rôle important que joue la diffusion de particules actives des gaz brûlés vers les gaz frais. Les succès de ces derniers ont eu pour effet que l'on a essayé d'expliquer toutes les apparitions et propagations de flammes par des processus de diffusion. Il a été montré que leur point de vue était trop limitatif [3], [12], [13]. En effet, la théorie s'applique au mécanisme très particulier de la décomposition thermique de l'ozone. Mais LEWIS et VON ELBE ont le mérite d'avoir dégagé l'aspect cinétique du phénomène, et d'être les premiers à avoir donné un calcul absolu en tenant compte de la diffusion. JOST et L. VON MÜFFLING [14] ont montré que celle-ci ne pouvait jamais être négligée, mais qu'elle pouvait devenir déterminante jusqu'à constituer un cas idéal : la vitesse d'une flamme peut résulter du fait que, par suite de la variation énorme des températures et des concentrations, les gaz frais diffusent avec une grande vitesse dans les gaz chauds en réaction, et réciproquement, et réagissent eux-mêmes de façon instantanée.

Les conceptions actuelles ne s'accordent donc plus avec l'existence d'une température d'inflammation telle que celle définie par la théorie thermique. D'après JOST, il faudrait l'écarter complètement, et introduire dans les formules de départ la vitesse de réaction, même quand SACHSE [15] considère la formule de Nusselt comme absolue dans le cas des explosions thermiques. Ainsi, il sera exigé par la condition de conservation de l'énergie [16] pour une zone en combustion, stationnaire, perpendiculaire à l'axe des x :

$$QU - \frac{\partial}{\partial x} (c_p \rho T v) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0,$$

équation qui correspond parfaitement aux vues de NUSSELT, si $QU \approx 0$, ce qui peut bien, dans certains cas, se produire. Mais l'on peut concevoir que la chaleur de réaction prenne une contribution telle que ce soit :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

qui disparaisse. Les calculs de SACHSE sont en réalité conformes à ce point de vue, sans qu'il l'ait exprimé. Sa température d'inflammation fictive en relation avec une période d'induction renferme la notion de vitesse de réaction. La propagation d'une flamme devient à présent un phénomène couplé de réactions chimiques, conduction thermique, diffusion et écoulement gazeux.

L'équation traduisant la production de chaleur dans une flamme est :

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - v_f \bar{c}_p \rho_0 \frac{\partial T}{\partial x} + Q U_{\text{abs}}$$

et la condition de stationnarité impose que :

$$\frac{1}{\bar{c}_p} \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - v_f \frac{\rho_0}{\rho} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{Q U_{\text{abs}}}{\bar{c}_p \bar{\rho}} = 0.$$

Il faut ajouter une équation relative à la concentration de chaque composant en réaction de la forme :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) - v_f \frac{\rho_0}{\rho} \frac{\partial c_i}{\partial x} + v_i w = 0 \quad \text{où} \quad w = f(c, T)$$

et $v_i w$ représente l'augmentation de la concentration du constituant i par la réaction chimique.

FRANK-KAMENETZKY et ZELDOWITCH négligent la variabilité de λ et de D . D'autre part, leurs considérations s'étendent uniquement aux produits initiaux et finaux, les intermédiaires ou particules actives sont exclus, et leurs simplifications conduisent à un système d'équations différentielles pour les T et les c_i qui se ressemblent, à condition que les D_i soient égaux, et égaux à :

$$D = \frac{\lambda}{c \bar{\rho}}.$$

système qui se réduit à une seule équation pour T , car le profil des températures devient semblable à celui des concentrations. C'est la théorie thermo-cinétique. La diffusion n'y entre plus de façon explicite, mais il en est tenu compte sous une forme très spéciale. Une température de réaction effective est définie, qui se trouve être très proche de T_f , et jouant un rôle semblable à la température d'inflammation à période d'induction extrêmement courte de SACUSE [15] correspondant à la durée de séjour des produits initiaux dans la flamme. Cette théorie permet de constater qu'il est possible, partant de points différents, d'aboutir à des résultats approchés [17]. ZELDOWITCH et SEMENOFF, et tout récemment BEHRENS [18], ont discuté avec succès sur cette base la cinétique des réactions chimiques. Cependant, telle qu'elle est posée par ZELDOWITCH et FRANK-KAMENETZKY, la théorie admet que la principale partie de la réaction se fait selon la relation des vitesses d'Arrhénius au voisinage de la température maxima de la flamme. BARTHOLOMÉ est également parti de cette base. Or, dans le cas d'une ramification de chaînes, il est évident que cela n'est plus vrai. Les conditions de formation de radicaux sont le plus favorables loin de l'état d'équilibre. La diffusion a pour effet notamment d'introduire des radicaux dans la flamme, susceptibles de déclencher la ramification, donc les conditions de formation de radicaux sur le front de la flamme ne sont pas défavorables, leurs

réactions peuvent se déclencher avec des énergies d'activation relativement faibles (flammes froides).

JOST [19] fait une généralisation qu'il appelle théorie quasi-thermique, en supprimant les réserves sur les coefficients thermiques et les produits intermédiaires. Son système d'équations est le suivant :

$$\sum_k \frac{\partial}{\partial x} \left(\Delta_{ik} \frac{\partial \xi_k}{\partial x} \right) - v_f \frac{\partial}{\partial x} (q_i \xi_i) + f_i = 0, \quad i, k = 1, 2, \dots, n,$$

f_i étant la vitesse de réaction effective par rapport au constituant i et égale à :

$$\left[\frac{\partial (cN_i)}{\partial t} \right]_{\text{réact}},$$

$N_1, N_2, \dots, N_i$ étant les fractions molaires englobant les produits initiaux, finaux et intermédiaires; f_n la vitesse d'échauffement :

$$\left[\frac{\partial T}{\partial t} \right]_{\text{réact}},$$

q_i des facteurs dépendant des concentrations. $N_i = \xi_i$ et Δ_{ik} sont les coefficients thermiques généralisés : coefficient de diffusion, coefficient de diffusivité thermique, coefficient d'effet thermique de diffusion, conductibilité thermique. HIRSCHFELDER et collaborateurs [20] avaient déjà donné un système d'équations semblable, mais ne tiennent pas compte de tous les coefficients thermiques.

C. — La théorie de Bechert.

Dans ces dernières années, BECHERT [23] vient de faire un travail considérable dans lequel il dégage un aspect nouveau et extrêmement complet du problème de la propagation des flammes et qui mérite à juste titre que nous lui fassions porter le nom de son auteur. Il réussit une synthèse fort heureuse en exploitant judicieusement les ressources de l'hydrodynamique, de la thermodynamique, de la théorie cinétique des gaz, et de la cinétique chimique. Nous n'exposerons que le principe : l'énergie d'activation E , qui entre dans la formule, donnant le nombre Z de chocs moléculaires efficaces, donc conduisant à une réaction (et qu'il appelle par conséquent le nombre de réactions), est traitée comme paramètre disponible. Il réussit par là à tenir compte des différents aspects de la diffusion, sans que celle-ci entre explicitement dans les calculs. Les réactions chimiques sont représentées par une réaction globale reliant les produits finaux aux produits initiaux; les intermédiaires ou particules actives n'apparaissent pas explicitement, leur contribution est contenue dans l'énergie d'activation, choisie en conséquence. Son postulat est celui de la conservation des impulsions et des masses et permet de trouver une relation entre la vitesse d'écoulement v des gaz en liaison avec v_f , la vitesse du son c_0

dans les gaz frais et les rapports $\frac{T}{T_0}$ et $\frac{M}{M_0}$ des températures et des masses moléculaires à l'endroit où se produit la réaction et dans les gaz frais. Pour lui aussi, la température d'inflammation T_i de la théorie thermique et de Nusselt est dépourvue de fondements physiques. Le théorème de la conservation de l'énergie et l'équation traduisant la diminution du nombre de molécules disponibles par suite des chocs efficaces, fournissent une équation qui relie T_0 , T_f , M_0 , M_f avec la chaleur de réaction par mole de combustible et la composition des gaz non brûlés. La combustion des hydrocarbures $C_\alpha H_\beta$ est caractérisée par l'existence d'un mélange stoechiométrique σ_s . BECHERT explique la plupart des résultats expérimentaux acquis et certaines exceptions observées. Il distingue deux cas, selon qu'il y a défaut ou excès de combustible, et le théorème de la conservation de l'énergie se traduit par des équations différentes. La formule peut être condensée sous la forme suivante :

$$v_f^2 = \frac{1 + \frac{2}{\tau_f} \frac{c}{b}}{\frac{\tau_f}{2} + 1 + \sqrt{1 + \frac{4}{b}}} \cdot T_0^{*2} \cdot \frac{2 \lambda_0 \varphi \sqrt{\frac{2 \pi k}{m_{\text{rel}}}} \cdot 9 \cdot 10^4 \cdot N}{1 + \tau_i} \cdot \frac{1 - \sigma_s}{Q' \sigma_s};$$

Q' = la chaleur de réaction par mole;

$$\eta = \frac{79}{21} = 3,76;$$

E = l'énergie d'activation de la réaction globale;

σ = la concentration en combustible;

m_{rel} = la masse résultante des deux particules en collision;

φ = la section efficace;

N = le nombre de molécules par cm^3 .

$$m_{\text{rel}} = \frac{m' m''}{m' + m''}, \quad a \equiv \frac{Q' \sigma_s}{M_0 c_p 300}, \quad T^* = \frac{T}{300}, \quad 300 \approx T_0,$$

$$\tau \equiv \frac{E}{kT}, \quad \varepsilon = \frac{\sigma}{\sigma_s}, \quad \delta \equiv \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma_s} = \frac{1 - \varepsilon \sigma_s}{1 - \sigma_s}.$$

S'il y a excès d'air :

$$0 \leq \sigma \leq \sigma_s, \quad 0 \leq \varepsilon \leq 1,$$

$$b = b_1 \equiv \frac{1 - \varepsilon}{1 - \sigma_s} \cdot \frac{a}{T_0^*} \cdot \frac{1}{1 + \frac{a \varepsilon}{T_0^*}}, \quad \tau_f = \frac{\tau_0}{1 + \frac{a \varepsilon}{T_0^*}}.$$

S'il y a excès de combustible :

$$\sigma_s \leq \sigma \leq 1, \quad 1 \leq \varepsilon \leq \frac{1}{\sigma_s},$$

$$1 \geq \delta \geq 0, \quad b = b_2 \equiv \frac{1 - \delta}{\sigma_s} \cdot \frac{a}{T_0^*} \cdot \frac{1}{1 + \frac{a \delta}{T_0^*}}, \quad \tau_f = \frac{\tau_0}{1 + \frac{a \delta}{T_0^*}}.$$

La réaction chimique est supposée être du second ordre.

Cette théorie permet de trouver également une formule, semblable d'ailleurs, pour la combustion des composés oxygénés C_{n1} , H_{n2} , O_{n3} . Les valeurs de σ_s et Q' sont différentes.

D. — La théorie chimique.

VAN TIGGELEN [24] estime que l'importance de la cinétique des réactions chimiques et notamment de la ramification des chaînes, est sous-estimée jusqu'à présent, et élabore une théorie purement chimique, interprétant une flamme de combustion par la propagation d'une réaction en chaînes ramifiées. La flamme s'établira lorsque la probabilité de ramification δ l'emporte sur celle de rupture β , donc si $\delta \geq \beta$. Le nombre de centres actifs augmentera, entraînant un accroissement de la vitesse de réaction, et il arrivera un moment où les pertes dues au rayonnement, à la conductivité, etc. ne compenseront plus la chaleur dégagée. Ceci provoquera une déflagration avec propagation plus ou moins rapide de la flamme. La diffusion prend donc une place importante dans son point de vue. La propagation se produirait grâce au fait que des tranches successives de gaz sont portées par conductivité thermique et écoulement du fluide à une température telle que la condition d'inflammation soit réalisée ($\delta \geq \beta$) :

$$v_f = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2 R}{3 M}} \sqrt{T} (\delta - \beta);$$

T = la température moyenne devant le front de flamme;

M = le poids moléculaire des centres actifs;

E. — Le retour actuel à la théorie thermique [26].

Toutes les théories ont négligé jusqu'à présent la variabilité de λ . Mais il faut considérer en réalité la conductibilité λ à la température de la flamme. Il vient d'être mesuré tout récemment le rapport des λ pour les deux mélanges $1CH_4 + 2O_2 + 8A$ et $1CH_4 + 2O_2 + 8He$ et il se trouve être de 1,74; la racine en est 1,32. Mais 1,32 est, aux limites d'erreurs près, justement le rapport des vitesses de propagation des flammes pour les deux mélanges, mesurées par COWARD [25], la valeur expérimentale étant de 1,39. Par conséquent, contrairement à ce qu'il avait été avancé jusqu'à présent, nous trouvons dans ces résultats une confirmation de la théorie thermique. La faiblesse de celle-ci a

été d'introduire, au point où se produit l'inflammation, sans raisons spéciales, un gradient de température qui devait être proportionnel à $(T_f - T_i)$. Par là même elle a introduit prématurément dans les calculs une partie très importante du résultat final. D'autre part, il a été constaté expérimentalement que dans beaucoup de cas, et notamment quand la combustion se produit dans l'air, la réaction chimique ne devenait notable qu'aux températures élevées et que l'échauffement se produisait effectivement par conduction calorifique. Les résultats et les vues de SACHSE [27] semblent nettement le confirmer. Ces divers faits ont amené BARTHOLOMÉ à reprendre en considération la théorie thermique, en distinguant strictement entre explosions (ou flammes) thermiques et flammes de radicaux. Il suppose, par ailleurs, que la température d'inflammation T_i de cette théorie ne se trouve en réalité pas très loin de T_f . La réaction est supposée être du second ordre. Le résultat est traduit par la formule :

$$v_f^2 = \frac{n_1 \cdot \lambda \cdot p^2 \cdot \gamma}{n \cdot c_p \cdot R^2} \cdot \frac{T_f - T_0}{T_i - T_0},$$

γ étant une fonction relative à la vitesse de la réaction chimique :

$$\gamma = \frac{e^{-\frac{A}{RT_f}}}{T_f^2}$$

et provient de l'équation qui exprime le bilan matériel.

Comme toutes les formules de la théorie thermique, celle-ci contient $\frac{\lambda}{c_p}$, $(T_i - T_0)$, mais $\frac{n_1}{n} (T_f - T_0)$ au lieu de $(T_f - T_i)$. Les n proviennent du bilan chimique. Elle peut s'écrire :

$$v_f^2 = \frac{n_1 \cdot \lambda \cdot p^2}{n c_p \cdot R^2} \cdot \frac{e^{-\frac{A}{RT_f}}}{T_f^2} \cdot \frac{T_f - T_0}{T_i - T_0}$$

en moles/cm³/s, ou :

$$v_f^2 = \frac{n_1 \cdot \lambda}{n c_p} \cdot \frac{T_0^2}{T_f^2} \cdot e^{-\frac{A}{RT_f}} \cdot \frac{T_f - T_0}{T_i - T_0},$$

en cm/s, les n restant toujours relatifs aux concentrations des molécules réagissantes.

Le plus récent succès de BARTHOLOMÉ a été l'intégration directe des équations fondamentales qui expriment les bilans chimique et thermique, sans faire les simplifications qui s'imposent quand on veut en déduire une formule utilisable pour la vitesse de propagation de la flamme. Cette intégration a été réussie à l'aide d'un intégrateur IPM-Ott dans le cas du méthane. Les idées de l'auteur se sont trouvées parfaitement confirmées. Il est évident que cet aspect de la théorie thermique ne peut pas s'appliquer au cas des flammes très chaudes, car alors les gaz brûlés peuvent être considérablement dissociés, une grande partie de leur énergie étant de l'énergie de dissociation, qui, elle, ne peut être transmise par conductivité; dans ce cas, le rôle de la conductibilité calorifique peut même être très réduit, et c'est la diffusion des atomes d'hydrogène, par exemple,

qui peut devenir le facteur déterminant. Néanmoins, les résultats de BARTHOLOMÉ ont une importance tout à fait capitale, parce qu'ils remettent de façon remarquable en valeur la théorie thermique et les vues de ceux qui en sont les auteurs, MALLARD et LE CHATELIER.

2 L'INFLAMMATION PAR ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE

A. — D'après la théorie thermique, pour enflammer une masse gazeuse explosive, il faut que la source chaude soit à une température supérieure à la température d'inflammation T_i , et pour que la flamme puisse se propager, il faut que la quantité de chaleur dégagée par la réaction ainsi induite, soit assez élevée pour que la tranche gazeuse adjacente soit également portée à T_i . L'inflammation et la propagation d'une flamme se produisent donc si un volume suffisant de gaz est porté à une température assez élevée. Tels sont l'énoncé de WHEELER [28] et le traitement mathématique de TAYLOR-JONES, WHEELER, MORGAN [29]. La manière dont l'énergie est transmise aux gaz par l'étincelle se déduit de l'étude de la variation de la température avec le temps, après introduction d'une source de chaleur possédant le caractère général de l'étincelle.

Étudiant les conditions d'inflammation à la limite inférieure d'inflammabilité, John B. FENN [22] vient d'élaborer une théorie de l'énergie minimum de l'étincelle en utilisant une interprétation purement thermique, et basée sur le concept de l'énergie d'activation. Dans son idée, le bilan thermique s'exprime par l'équation :

$$QNN_0 A e^{-\frac{E}{RT_f}} = k (T_f - T_0);$$

Q = la chaleur de combustion en cal/mole;

N et N_0 = les fractions molaires de combustible et de O_2 ;

A = la constante d'Arrhénius;

E = l'énergie d'activation en cal/mole;

R = la constante des gaz;

k = une constante :

L'équation peut être mise sous la forme suivante :

$$e^{-\frac{E}{RT_f}} = \frac{k(T_f - T_0)}{A Q N N_0} = B \quad \text{ou} \quad E = [-R \log B] T_f = x T_f.$$

L'énergie d'activation est proportionnelle à T_f .

1° L'énergie de l'étincelle est supposée purement thermique;

2° la réaction du second ordre (du premier en considérant séparément le combustible et l'oxygène);

3° la diffusion est négligée;

4° le bilan thermique est celui de la théorie thermique, la quantité de chaleur produite étant au moins égale à celle perdue.

La condition d'inflammation devient, A' se rapportant à l'unité de volume du mélange gazeux en réaction, et k' étant une caractéristique de l'appareil :

$$\left(\frac{4}{3} \pi r^3\right) \left(A' Q N N_0 \rho^2 e^{-\frac{E}{RT_f}}\right) = (4 \pi r^2) k' \left(\frac{T_f - T_0}{Cr}\right),$$

en considérant un élément de volume suffisant, par exemple une petite sphère dont r serait le rayon critique. C est une constante de proportionnalité. La chaleur nécessaire pour porter la température de la sphère dont le rayon critique est donné par cette équation, soit, en écrivant la solution sous forme condensée :

$$r = \sqrt[3]{\beta (N_0 \rho^2)^{-1} e^{\frac{E}{RT_f}}},$$

à celle T_f de la flamme, doit venir de la source extérieure, et peut être appelée l'énergie d'inflammation. Mais comme l'on ne connaît pas la variation éventuelle de l'enthalpie dans le volume critique avec la température et le rayon, il vaut mieux dire que l'énergie minimum d'inflammation est proportionnelle à l'énergie nécessaire pour porter la sphère de volume critique à la température d'inflammation, soit :

$$H = K \frac{4}{3} \pi r^3 \bar{c}_p \rho (T_f - T_0),$$

où K est probablement ≤ 1 et r le rayon calculé.

B. — La théorie quasi-thermique peut être également appliquée avantageusement. A l'origine des temps $t = 0$, en $x = 0$, voisinent des gaz brûlés ($x > 0$) et des gaz frais ($x < 0$). La *figure 1* représente le profil des températures. S'il y a réaction exothermique, il y a certainement une région où la température doit augmenter par suite de la chaleur dégagée. Le gradient de température doit augmenter, et aussi la quantité de chaleur transmise aux gaz frais (----). La température doit donc toujours augmenter. Si maintenant nous envisageons un volume fini, celui de l'étincelle, alors que précédemment $T_{\max}$ était maintenu, et par conséquent toujours une certaine vitesse de réaction, il se peut à présent qu'elle diminue dans le volume en question $0 < x < l$ et que la réaction chimique s'arrête (*fig.2*). La limite entre la propagabilité et l'extinction est caractérisée par une certaine valeur de l , ou par une valeur limite de l'énergie de l'étincelle W_0 , en désignant ainsi la quantité de chaleur contenue dans un volume délimité par l'unité de surface pour $0 \leq x \leq l$, soit $W_0 = 1 \text{ cm}^2 \cdot l \cdot \bar{c} (T_{\max} - T_0)$, $\bar{c}$ est la capacité calorifique par unité de volume. En étendant au cas tridimensionnel d'une étincelle éclatant entre électrodes sans mesures, l'équation des températures devient :

$$\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + QU = \bar{c} \frac{\partial T}{\partial t};$$

le lien avec la théorie quasi-thermique provient de ce que nous allons admettre des distributions semblables des températures et des concentrations. Nous ne tiendrons pas compte du terme introduisant la vitesse de propagation de la flamme pour établir notre critère d'inflammation. Pour ce qui est de la condition de propagabilité, il devra naturellement être introduit, car c'est lui qui devient alors essentiel. Par suite de la diffusion, il y a effectivement beaucoup de chances que la distribution des concentrations devienne à peu près semblable à celle des températures, même quand la réaction chimique est très avancée dans le volume de l'étincelle.

Considérons qualitativement la distribution des températures un certain temps τ après le passage de l'étincelle, la réaction chimique primaire étant arrêtée. Si, pour $t_2 > t_1 > \tau$, T diminue toujours dans le petit volume envisagé, il ne peut y avoir inflammation. Si, au contraire, pour $t_2 > t_1 > \tau$, T est toujours supérieur ou égal à $T_{t=\tau}$, il y a inflammation. Une condition aux limites est donc $\frac{dT}{dt} = 0$ pour $r = 0$ et $t = \tau$. Tel est le point de vue de JOST [30]. Des résultats semblables à ceux qui peuvent

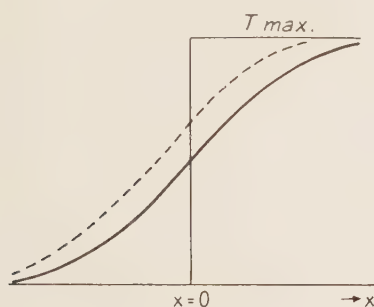


Fig. 1

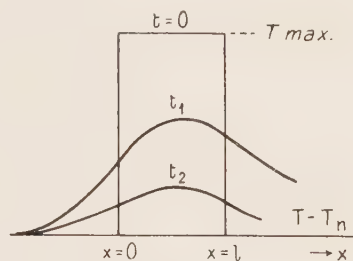


Fig. 2

ainsi être développés se retrouvent dans un travail de LEWIS et VON ELBE [21]. Comme la vitesse de réaction rentre en jeu, il faut conclure qu'un mélange gazeux est d'autant plus facile à enflammer que la vitesse de réaction effective est plus élevée, et que l'énergie est plus lentement dissipée dans le volume de l'étincelle.

Les théories de Jost et Lewis-von Elbe ont ceci de commun qu'elles considèrent l'énergie apportée par l'étincelle comme purement thermique. Le raisonnement des derniers rentre plus dans les détails et introduit dès le début l'unité de volume dans le bilan thermique. Leur énoncé renferme en plus l'idée d'une théorie des chaînes et se traduit par la conclusion que le rôle de l'étincelle serait d'initier la réaction en produisant une concentration locale importante de chaleur et de promoteurs de chaînes, et de fournir au moins l'énergie nécessaire pour satisfaire à l'excès requis par la plus petite sphère enflammée, capable de donner lieu à une propagation.

C. — Une théorie purement électrique de l'inflammation par étincelle ou « Excitation Theory » nous vient de FINCH, FINCH et COVEN [31], puis FINCH et THOMPSON [32]. L'inflammation serait due à une activation préalable des molécules du gaz qui déterminerait dans la zone des électrodes une concentration suffisante en particules activées. Cette théorie et les expériences de FINCH et collaborateurs sont d'accord sur les effets différents des composantes d'une décharge inductive.

BECHERT [32] vient sous peu d'élaborer une théorie purement électrique. Dans une étincelle, des électrons rapides traversent les gaz, cèdent de l'énergie aux molécules et produisent ainsi la combustion d'une certaine quantité de gaz dans le volume de l'étincelle. Pour que la combustion se produise dans un espace r_0 , il faut que, sur la plupart des molécules contenues dans r_0 , soit transmise l'énergie d'activation E . Par chocs sur les noyaux, il ne peut être, avec les tensions courantes, transmis assez d'énergie et il n'entre en ligne de compte qu'une activation des molécules. La transition peut être schématisée comme optiquement interdite. En effet, si elle ne l'était pas, la réaction pourrait être déclenchée par irradiation ultra-violette. Les calculs de BETHE [34] donnent la perte d'énergie par centimètre de chemin parcouru, et la section efficace pour l'excitation des transitions optiques interdites. En calculant le nombre d'électrons qui, sur une distance dx cèdent une énergie E , alors que N électrons arrivent par centimètre carré et par seconde, l'on introduit l'énergie cinétique des électrons. Le nombre des électrons traversant les gaz pendant la décharge électrique excite donc un certain nombre de molécules, et le fait que ce nombre doit être approximativement égal à celui des molécules contenues dans le trajet de l'étincelle, impose une tension minimum de celle-ci.

Nous nous trouvons donc en présence de deux théories nettement distinctes de l'inflammation par étincelle, selon que l'énergie de celle-ci est considérée comme purement thermique ou purement électrique. Mais une conclusion est commune : l'inflammation ne se produit que si la source apporte un minimum d'énergie et la flamme se propagera ensuite si les conditions expérimentales de propagabilité sont réalisées.

3

LES LIMITES D'INFLAMMABILITÉ

Un mélange gazeux n'est inflammable que si sa concentration en composé combustible est comprise entre une certaine limite inférieure L_i et une limite supérieure L_s . Ces deux limites sont fonction de la pression et il existe, pour chaque concentration du mélange comprise entre les deux limites, une pression limite au-dessous de laquelle il n'est plus inflammable dans les conditions de l'expérience. La courbe passant par l'ensemble des points représentant les pressions limites délimite un domaine d'inflammabilité. Mais les limites d'inflammabilité sont également fonction de la température initiale des gaz. Ainsi, ce que nous avons l'habitude d'appeler un domaine d'inflammabilité n'est, en réalité, qu'une section isotherme, et c'est l'ensemble de ces sections qui représente le domaine complet d'inflammabilité dans l'espace. Chacune des sections présente un minimum correspondant à la pression critique d'inflammabilité. Cela ne veut pas dire qu'il ne se produise plus aucune réaction dans le mélange gazeux, soit aux limites, soit au-dessous de la pression limite. Bien au contraire, il y a réaction de combustion lente, ou même inflammation locale. La courbe délimite le domaine de concentrations et de pressions, à l'intérieur duquel une flamme, une fois qu'elle a pris naissance, est susceptible de se propager dans les conditions de l'expérience. Le terme limite de propagabilité serait donc plus propre que celui de limite d'inflammabilité. Voyons à présent comment cette grandeur, *a priori*, purement expérimentale, est définie et justifiée par la théorie. Elle est un résultat de l'étude des vitesses de propagation.

A. — Reprenons l'équation (1) de la théorie thermique :

$$v_f = \frac{k \lambda}{c_p} \cdot \frac{T_f - T_i}{T_i - T_0}.$$

Quand $T_f = T_i$, v_f devient nul, l'inflammation doit cesser. Cette condition détermine théoriquement les limites d'inflammabilité qui correspondent à une vitesse de propagation nulle.

Telle est également la conclusion de la théorie chimique de van Tiggelen, bien qu'elle introduise la réaction chimique en spécifiant que la température moyenne T devant le front de flamme doit être calculée compte tenu de la température initiale T_0 , de la conductivité thermique, de la chaleur spécifique, de la chaleur de réaction et du débit massique des gaz à travers le front de flamme. La probabilité de la réaction de ramification δ dépend entièrement du mécanisme chimique et est, d'une façon générale, une fonction des pressions partielles des constituants, variant avec la température suivant la loi $e^{-\frac{E}{RT}}$. La formule de la vitesse :

$$v_f = \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{R}{M}} \sqrt{T(\delta - \beta)}$$

indique que v_f s'annule pour $\delta = \beta$. Elle prévoit l'existence de limites de concentrations en combustible, hors desquelles la température de combustion n'est plus suffisante pour que la température moyenne devant le front de flamme dépasse la température d'inflammation T_i .

Les conclusions des théories récentes ne sont plus aussi rigoureuses pour ce qui concerne la vitesse de propagation à la limite. En effet, pour qu'une flamme ne se propage plus, il n'est pas nécessaire que sa vitesse devienne nulle [35]. La limite d'inflammabilité est atteinte quand v_f devient assez petit pour que la flamme ne se propage pratiquement plus. Notamment, BECHERT est le premier à répondre quantitativement à presque toutes les observations expérimentales, et à expliquer qualitativement certaines anomalies.

B. — Les conditions de transmission de la chaleur sont différentes, selon qu'il s'agit de la limite inférieure ou supérieure. A la limite inférieure, la conduction thermique et la diffusion sont principalement assurées par l'air, car sa fraction molaire est de loin la plus importante. Si l'on tient compte que ce sont alors les effets néfastes de la conduction, de la diffusion et des autres effets cinétiques dans l'air qui déterminent la vitesse limite de la propagation de la flamme, celle-ci, que nous appellerons $\bar{u}$, doit être la même pour tous les hydrocarbures en n'étant, bien sûr, pas une limite absolue pour v_f , mais du même ordre de grandeur. Il correspond à cette limite en ordre de grandeur de v_f une limite bien nette ε_i de la composition du mélange combustible. Si nous reprenons la formule de Bechert :

$$v_f^2 = \frac{\left(1 + \frac{2}{\tau_f \sqrt{b}}\right) e^{-\tau_f}}{\frac{\tau_f}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{1}{b}}\right)} \cdot T_0^{*2} \cdot \frac{2 \lambda_0 \varphi \sqrt{\frac{2 \pi k}{m_{\text{rel}}}} \cdot 9 \cdot 10^4 \cdot N}{1 + \tau_i} \cdot \frac{1 - \sigma_s}{Q' \sigma_s};$$

nous y trouvons un terme :

$$\frac{1 - \sigma_s}{Q' \sigma_s},$$

qui est pratiquement indépendant du nombre α d'atomes de carbone contenus dans la molécule de combustible, et dont la valeur est $1,07 \cdot 10^{-12} \text{ erg}^{-1}$. Le facteur qui précède :

$$\frac{2 \gamma_0 \varphi \sqrt{2 \pi \frac{k}{m_{\text{rel}}}} \cdot 9 \cdot 10^4 \cdot N}{1 + \eta}$$

est une constante de valeur $2,9 \cdot 10^{19} \text{ C.G.S.}$ Tout le premier membre est alors approximativement fixé en ordre de grandeur, il contient un terme $e^{-\tau_f}$ rapidement variable, les autres l'étant beaucoup moins. τ_f est grand et, dans le cas d'un gros excès d'air, supérieur à 10. A une variation $\frac{\Delta \bar{u}}{\bar{u}}$ correspond un :

$$\Delta \tau_f \approx -2 \frac{\Delta \bar{u}}{\bar{u}}$$

et un :

$$\Delta \varepsilon_i \approx - \frac{T_0^* \tau_f \Delta \tau_f}{a \tau_f} = - \frac{2 T_0^* \tau_f}{a \tau_f^2},$$

$$\frac{\Delta \bar{u}}{\bar{u}} < \frac{T_0^*}{5} \cdot \frac{\Delta \bar{u}}{\bar{u}}.$$

Une variation de ε_i de 0,2 à $T_0 = 300^\circ$ entraînerait donc une variation de la vitesse limite égale à sa propre grandeur. La composition du mélange à la limite inférieure a donc une valeur théoriquement bien définie. La vitesse limite $\bar{u}$ a été supposée être de 1 cm/s. Le calcul exact sur l'exemple du propane a donné la valeur $\bar{u} = 0,97 \approx 1 \text{ cm/s}$. Des considérations similaires peuvent être faites sur la limite supérieure, mais l'accord avec l'expérience est moins bon. Ainsi est née une *Théorie des limites d'inflammabilité* [36] dont nous résumerons seulement les principaux résultats. Elle s'applique à l'inflammation par source localisée.

Un certain volume r_0 a été porté par le processus de l'inflammation à la température T_f et la densité ρ_f . Δx est l'épaisseur du front de flamme, qui est connue par des estimations anciennes déjà, et confirmée plus récemment par le calcul. La propagation de l'inflammation, sur un volume important à partir de r_0 , n'est pas possible si Δx est considérablement plus grand que r_0 . Supposons $\Delta x = 10 r_0$, car le volume à porter par conductibilité à haute température est beaucoup plus grand que r_0 . L'on parvient à la même conclusion en introduisant une vitesse caractérisant le transport de chaleur, et qui serait de la forme :

$$\frac{\lambda}{\rho c_p r},$$

la chaleur étant transportée du volume r vers l'extérieur. BECHERT estime $r = 3 r_0$. Mais :

$$\frac{\lambda}{\rho c_p} \approx D,$$

et alors cette vitesse caractéristique que nous appellerons u_c devient :

$$u_c \approx \frac{D}{3 r_0}.$$

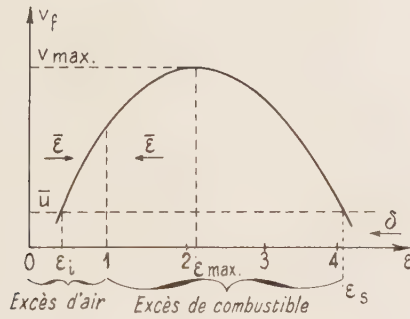


Fig. 3

Si u_c est nettement plus grand que la vitesse v_f correspondant à la propagation de la réaction, si par exemple $u_c \approx 3 v_f$, celle-ci ne peut pas se propager au delà de r_0 , et la flamme s'éteint. Toujours d'après BECHERT :

$$v_f \approx \frac{D}{\Delta x};$$

donc $v_f < \frac{u_c}{3}$ signifie $\Delta x > 10 r_0$. Les conditions sont donc $\Delta x \approx 10 r_0$ ou $\bar{u} \approx \frac{u_c}{3}$. La vitesse $\bar{u}$ est régie par D et le volume r enflammé initialement. La fraction molaire de l'air étant de loin la plus importante, cette dépendance de $\bar{u}$ est maintenue pratiquement et de la même manière pour la plupart des hydrocarbures. La condition $\Delta x \approx 10 r_0$ devient, en introduisant pour Δx la valeur donnée par l'auteur [23] :

$$\Delta x \approx \frac{0,67 T_0^{*3/2}}{p_0 v_f} \text{ (cm),}$$

$$\bar{u} \approx \frac{6,7 \cdot 10^{-2} T_0^{*3/2}}{p_0 r_0}.$$

En substituant cette valeur u à v_f , dans la formule de la vitesse de propagation, la condition à la limite d'inflammabilité devient, en gardant les notations :

$$\frac{1 + \frac{1}{\tau_f} \sqrt{\frac{4}{b}}}{\frac{\tau_f}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4}{b}} \right)} e^{-\tau_f \cdot T_0^{*2}} \cdot \frac{1,8 \cdot 10^5 \lambda_0 \varphi \sqrt{\frac{2 \pi k}{m_{\text{rel}}}} \cdot N}{4,76} \cdot \frac{1 - \sigma_s}{Q' \sigma_s} \approx \left(\frac{6,7 \cdot 10^{-2}}{p_0 r_0} \right)^2 T_0^{*3}.$$

Pour illustrer ce résultat, il suffit de tracer la variation de la vitesse en fonction de la composition ε du mélange gazeux (*fig. 3*). A un certain r_0 correspond une vitesse $\bar{u}$ définie. Comme v_f est toujours $\geq \bar{u}$, seule la partie de la courbe située au-dessus de l'horizontale $\bar{u}$ est physiquement réalisée. Les intersections de la courbe v_f avec la droite sont les limites ε_i et ε_s d'inflammabilité.

Nous arrêtons là cet exposé des bases théoriques que nous avons voulu le plus bref possible. Nous avons tenu, d'autre part, à exposer le plus sommairement possible, uniquement les résultats des théories tout à fait récentes, et nous renvoyons pour les amples bases fondamentales à la littérature classique [64].

CHAPITRE II

LA DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES LIMITES D'INFLAMMABILITÉ

APPAREIL

La détermination des limites d'inflammabilité a pris, aussi bien du point de vue théorique que pratique, une importance sans cesse croissante, et notamment en rapport avec les mesures de sécurité dans l'industrie chimique [37]. Limitées d'abord aux études des composés gazeux, devenues classiques, ainsi que les appareils qui se sont développés progressivement [38], [39], [40], les recherches ont été, par la suite, étendues aux liquides possédant une tension de vapeur considérable à basse température [41], [42]. Plus récemment, une série importante de travaux, dictés par les nécessités industrielles, s'est préoccupée de la détermination des limites d'inflammabilité de composés liquides à faible tension de vapeur, et d'aborder même le problème de l'inflammation des vapeurs de composés solides, dans l'air. C'est ce problème qui a retenu plus particulièrement notre attention.

Maintenir un composé de très faible tension de vapeur à l'état gazeux, mélangé à l'air dans des proportions bien définies, et conserver le mélange homogène sans que des condensations viennent fausser les données initiales, est expérimentalement très difficile. De nombreuses tentatives ont été faites. Le premier procédé employé a été la méthode du courant gazeux, le mélange étant réalisé en entraînant le combustible par barbotage à une certaine température [43], [44]. Une méthode statique qui dérive directement du même principe est celle employée en Amérique [45] et qui consiste à maintenir le tube dans lequel est enflammé le mélange gazeux dans un thermostat. Ce même tube contient dans sa partie inférieure le composé étudié, l'air arrive préchauffé par la base de ce tube, barbotte dans la couche de combustible, le mélange qui en résulte s'accumule et est enflammé au-dessus de la surface liquide. Les défauts du barbotage, surtout quand il s'agit d'obtenir des données très précises, sont connus. Aussi les soucis de simplification et de précision ont fait apparaître de nouveaux moyens pour réaliser le mélange des vapeurs avec l'air. Ainsi est née la méthode de la goutte qui existe en deux variantes, et qui porte cette désignation parce que la concentration en composé volatile est mesurée par le nombre de gouttes de liquide (ou de petits fragments de solide), introduites dans l'appareil [46], [47], [48]. Un procédé similaire est employé par GLIWITZKY [49], qui introduit une quantité mesurée de combustible dans une bombe et réalise un mélange saturé dans l'air en maintenant celle-ci dans un thermostat; l'inflammation est produite par la suite dans la même bombe.

Pour résumer le commentaire de toutes les tentatives qui ont été faites dans le but d'aborder le problème, tentatives qui ont bien apporté des résultats pratiques intéressants,

car indispensables, il faut dire qu'il ne s'agit, en aucun cas, d'une détermination de limites d'inflammabilité au sens classique du mot. Toutes peuvent être considérées comme une variante de la recherche du point éclair, sauf une réalisation russe [48] qui, elle, pourrait faire l'objet d'une généralisation après un plus ample développement. En effet, l'on a cherché à quelle température il est possible d'obtenir un mélange saturé de vapeur de combustible, susceptible de s'enflammer, et la concentration correspondant à cette température, donnée par la courbe des tensions de vapeur, a été appelée limite inférieure d'inflammabilité. La limite supérieure, par similitude, est la concentration correspondant à une température telle qu'elle ne permette plus d'enflammer le mélange. Les deux limites correspondent donc à des températures différentes, et c'est seulement à ces températures bien déterminées qu'elles ont quelque chance de se confondre grossièrement avec la limite d'inflammabilité telle que nous l'avons définie. Par ailleurs, l'influence de la pression n'a jamais pu être prise en considération, parce qu'invariablement il n'a été possible d'opérer qu'à la pression atmosphérique.

Notre travail aura pour but de déterminer expérimentalement, au sens classique du mot, les limites et la forme des domaines d'inflammabilité des mélanges de vapeurs de naphthalène et d'anhydride phtalique avec l'air, après avoir conçu un appareil susceptible de permettre :

- a) la réalisation d'un mélange de vapeurs facilement condensables avec l'air, dans des proportions bien définies et faciles à connaître avec précision;
- b) le mélange intime, homogène et rapide, de la vapeur avec l'air, malgré sa densité de vapeur très forte et son coefficient de diffusion extrêmement désavantageux;
- c) de conserver ce mélange sans qu'il y ait de risques de condensation, et à toutes les pressions de 0 à 1 atmosphère.

Les difficultés soulevées par la manipulation délicate des gaz chauds nous ont obligés de rompre complètement avec les procédés classiques employés jusqu'à présent pour réaliser un mélange homogène du combustible avec le comburant. Mais nous avons pu combiner deux processus différents, pour arriver à des résultats très satisfaisants. Ce sont :

- 1° la réalisation d'un mélange grossier et rapide, mais intime, avec détermination simultanée des concentrations;
- 2° l'homogénéisation finale.

Description de l'appareil.

LE MÉLANGEUR.

DAMKÖHLER et SANDER [50] ont expérimenté, dans le but d'étudier par la méthode dynamique la cinétique des réactions gazeuses homogènes très rapides, en éliminant les réactions aux parois, un appareil qui permet de préchauffer et d'amener séparément dans la chambre de réaction les différents composants. Ceux-ci arrivent en courants concentriques, de même vitesse linéaire en régime laminaire, et se mélangent par diffusion (*fig. 4*). Si les conditions physiques restent les mêmes, il s'établit, à une certaine distance x de l'endroit où les courants se rejoignent, un profil des concentrations bien

défini. BURKE et SCHUMANN [51] ont traité mathématiquement le problème et, pour des dimensions données, ont calculé la concentration relative en un point, en fonction de la vitesse linéaire des gaz, en partant de leurs équations de diffusion et des données géométriques. L'expérience a confirmé de façon très satisfaisante la théorie, mais a montré qu'il intervenait une diffusion longitudinale qui favorise le mélange. Donc, pour des dimensions géométriques données, la distribution des concentrations à travers une section d'abscisse x est déterminée uniquement par la vitesse linéaire d'écoulement des gaz et la diffusion. Si maintenant les vitesses deviennent très différentes, par exemple supposons celle de A très grande par rapport à celle de B, il se forme, à la surface de séparation, des tourbillons et des mélanges par turbulence, qui influent considérablement



Fig. 4



Fig. 5

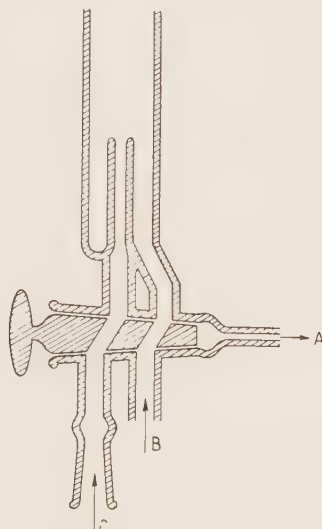


Fig. 6

sur la vitesse. Le traitement mathématique, dans ce cas, n'a pas été possible, mais l'on a pu expérimentalement mesurer la distribution des concentrations à travers diverses sections du courant résultant. Pour des vitesses relativement petites de A, c'est une courbe en cloche qui ressemble nettement à celle que l'on trouve pour des vitesses égales de A et B, et qui s'observent généralement dans les phénomènes de diffusion. Pour de très grandes vitesses de A, l'on observe un maximum très accentué dans l'axe du tube, qui se détache d'un double palier, mais celui-ci s'atténue très rapidement, et il résulte, à une distance x suffisante, une distribution remarquablement uniforme des concentrations. La *figure 5* représente le dispositif réalisant ces conditions. L'expérience est venue heureusement combler une lacune laissée par l'impuissance des moyens mathématiques, et nous voyons que, quelles que soient les conditions d'écoulement, car elles ne peuvent pas toujours être prévues d'avance, ou il arrive qu'elles changent en cours de manipulation, les deux composants se mélangent toujours. Le mélange sera d'autant plus intime et homogène que la longueur parcourue commune est plus grande.

Nous reproduisons sur la *figure 6* l'appareil que nous avons réalisé pour s'adapter à nos exigences particulières. Par A le vide est fait dans la boule du robinet pour que la

clé s'applique bien dans son boisseau. B est l'arrivée d'un courant lent d'air préchauffé dans un four, son débit volumétrique a été mesuré préalablement par un compteur à gaz de précision de la « Precision Scientific Co. », muni d'un manomètre sensible et d'un thermomètre. Le volume d'air mesuré est corrigé et ramené à 15° C et 760 mm de mercure. En C s'adapte, sur un rodage n° 00, une ampoule pesée contenant le naphtalène préalablement fondu et dégazé. Celle-ci est chauffée dans le four qui contient le serpentin de chauffage d'air. Le robinet, graissé par un mince film de pâte de silicone graphitée, est chauffé et maintenu à une température suffisante par récupération de chaleur du four.



Fig. 7

Le mélange ainsi obtenu n'est pas homogène. Les premières portions, alors que le naphthalène bout facilement quand l'ampoule est mise en communication avec un gros volume vide, sont certainement plus riches en combustible que les dernières, alors que la pression atmosphérique s'établit dans l'appareil. C'est pourquoi nous réalisons cette homogénéisation en donnant au mélangeur proprement dit une forme spéciale qui permet de faire usage du principe bien connu du thermosiphon, car les moyens mécaniques sont incompatibles avec les températures élevées requises. Il faut, en effet, que l'appareil tout entier puisse être maintenu à des températures telles qu'une condensation de la phase vapeur soit exclue avec certitude. La forme du mélangeur qui a répondu le mieux à ces conditions est celle de la *figure 7*. Celui-ci est muni d'un chauffage par enroulements électriques et calorifugé par une épaisse couche de cordon d'amiante, elle-même recouverte de feuille d'aluminium. La précaution d'achever le calorifugeage par de la feuille d'aluminium a permis d'obtenir des températures remarquablement homogènes avec

une économie considérable de puissance. Ce chauffage est composé de quatre enroulements indépendants sur les deux ballons A et C, et les deux colonnes B et D, contrôlés et commandés individuellement. Le débit gazeux à travers un tube de longueur totale l et de diamètre a est :

$$D = \frac{\pi a^4 \Delta p}{8 \eta l},$$

η étant la viscosité du gaz, Δp la pression motrice.

Évaluons cette pression motrice Δp . Soit ρ_0 la densité du gaz à 0° sous 1 atmosphère. Le poids du gaz contenu dans une colonne de hauteur h , de section S , à la température T_1 , est :

$$f_1 = \rho_0 \frac{T_0}{T_1} \cdot h \cdot S \quad (T_0 = 273^\circ).$$

Dans une colonne de mêmes dimensions, mais à la température T_2 , il est :

$$f_2 = \rho_0 \frac{T_0}{T_2} \cdot h \cdot S,$$

$$\Delta p = \frac{f_2 - f_1}{S} = \rho_0 h T_0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Le débit :

$$D = \frac{\pi a^4 \Delta p}{8 \eta l}$$

devient alors :

$$D = \frac{\pi a^4}{8 \eta l} \cdot \rho_0 T_0 h \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

formule valable dans l'hypothèse d'un mouvement non turbulent, et lorsque les gaz sont homogénéisés. Avant l'homogénéisation complète, les compositions dans les deux branches (1 et 2) sont caractérisées par des densités $\rho_{0,1}$ et $\rho_{0,2}$; alors :

$$D \simeq \frac{\pi a^4}{8 \eta l} T_0 h \left(\frac{\rho_{0,1}}{T_1} - \frac{\rho_{0,2}}{T_2} \right),$$

en supposant η constante. Si $\bar{\rho}_{0,1}$ et $\bar{\rho}_{0,2}$ sont les valeurs moyennes de ρ_0 dans les deux branches du siphon, la formule donnant le débit devient :

$$D = \frac{\pi a^4}{8 \eta l} T_0 h \left(\frac{\bar{\rho}_{0,1}}{T_1} - \frac{\bar{\rho}_{0,2}}{T_2} \right).$$

L'expérience montre que l'introduction étudiée des gaz dans le siphon réalise un mélange suffisant pour que, dès l'instant initial, on ait :

$$\frac{\rho_{0,1}}{T_1} = \frac{\rho_{0,2}}{T_2}$$

et, par conséquent, $D > 0$. Si cette condition n'était pas remplie, en supposant par exemple le cas extrême (qu'il ne nous serait pas possible de réaliser) où la vapeur combus-

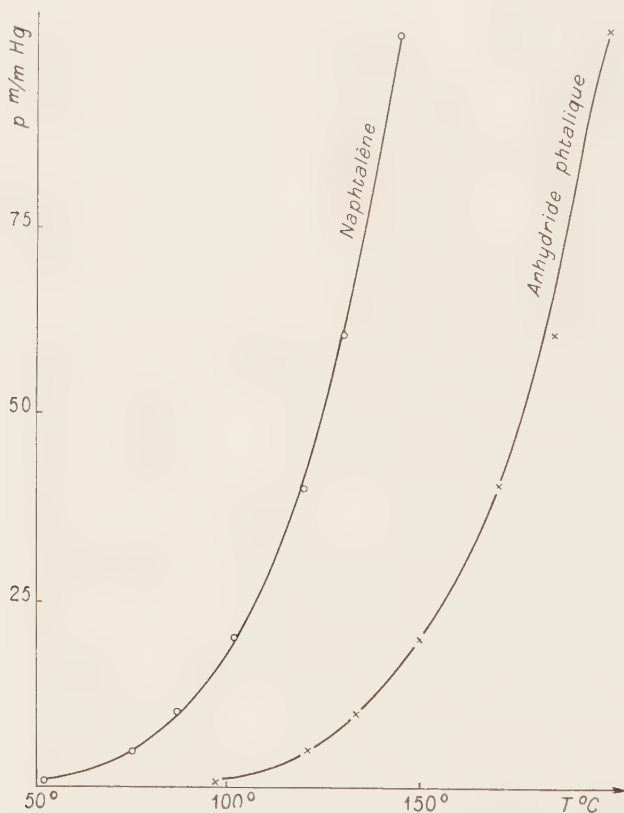


Fig. 8. — Courbes des tensions de vapeur

tible et l'air se trouveraient en deux couches superposées, le terme $\left(\frac{\rho_{0,1}}{T_1} - \frac{\rho_{0,2}}{T_2}\right)$ tendrait vers 0, ce qui correspondrait à l'établissement progressif d'un équilibre hydrostatique. Le siphon se comporterait comme un système de vases communicants contenant des fluides de densités différentes en équilibre.

La longueur l qui intervient dans la formule peut être considérée comme égale à :

$$2h + l',$$

l' étant une longueur fictive qui permet de tenir compte des résistances à l'écoulement dues aux coudes, variations de section, etc.

En négligeant la variation de la viscosité avec la température, cette formule ne contient que des constantes caractéristiques de l'appareil et des gaz, et comme facteur variable la température. Nous voyons que, si les deux colonnes sont à des températures différentes, il résulte, par suite de la différence de densité des gaz dans les deux colonnes, une pression motrice dont l'effet est de provoquer une circulation. Dans la réalisation pratique, nous avons été malheureusement obligés de faire des approximations très grossières. C'est ainsi que nous introduisons une résistance à l'écoulement dans les coudes. D'autre part, les ballons A et C dans le circuit, qui sont destinés à augmenter la capacité du mélangeur, sont certainement néfastes au régime d'écoulement laminaire par la formation de tourbillons qu'ils doivent provoquer. Mais ces tourbillons sont en revanche favorables au mélange. Il semble douteux qu'il soit encore permis d'appliquer le traitement mathématique rigoureux dans ces conditions, nous en retiendrons seulement qu'il s'établit un régime de circulation des gaz, et notre seul but était de produire celui-ci pour homogénéiser un mélange déjà grossièrement réalisé, sans essayer de connaître des grandeurs. A cet effet, nous maintenons la température du ballon C et de la colonne D à une valeur T_1 légèrement supérieure à celle nécessaire pour éviter toute condensation, et qui est relevée sur la courbe des tensions de vapeur du naphtalène et de l'anhydride phtalique (*fig. 8*). Celle du ballon A est réglée à $T_1 + 40^\circ$ et sert de préchauffe. Dans la colonne B, ou colonne chaude, elle est portée à $T_1 + 75^\circ$. Une preuve expérimentale directe de l'établissement d'un courant ascendant dans la colonne B est une légère augmentation de la température du ballon C que nous avons pu aisément observer. Une preuve de la bonne homogénéité du mélange ainsi obtenu est la reproductibilité des expériences dans le temps et sur des portions différentes de mélanges gazeux, retirées du mélangeur à des pressions très variables. Il s'est fort heureusement trouvé que les plus hautes températures $T_1 + 75^\circ$ C ont pu rester nettement inférieures aux températures d'ébullition de 217° C pour le naphtalène et 284° C pour l'anhydride phtalique, ces températures étant définies par les plus fortes concentrations en combustible des mélanges à réaliser. Il faut bien noter que notre système de mélange et de conservation des gaz ne peut être employé que si les composants demeurent stables aux températures requises par le fonctionnement, et si une réaction d'oxydation lente n'est pas à craindre. Nous nous en sommes assurés par des expériences préliminaires.

Pour schématiser la marche d'une manipulation, nous nous reporterons au plan d'ensemble de l'appareil (*fig. 9*). Les pompes à vapeurs de mercure P_1 et P_2 permettent de réaliser un vide de 10^{-4} mm de mercure dans l'ensemble de l'appareil, à travers des pièges à air liquide. Le mélangeur M est porté aux températures déterminées, contrôlées séparément et réglées par quatre commandes indépendantes sur transformateur. L'ampoule pesée contenant le combustible est placée sur son rodage, chauffée dans l'axe du four F_1 . L'air arrivant du gazomètre, débarrassé de son CO_2 sur de la chaux sodée, son débit volumétrique étant mesuré par le compteur C, se déshydrate très soigneusement et va se préchauffer dans le serpentin du four F_1 . Combustible et air chaud sont introduits simultanément dans le mélangeur par le procédé décrit précédemment. Une nouvelle pesée de l'ampoule permet de connaître la quantité de combustible. La lecture du compteur C donne, après conversion à l'aide d'une table de coefficients, le volume d'air saturé à 15° C. La précision sur la lecture du compteur est meilleure que 1/1 000 de pied-cube, soit d'environ 28 cm^3 sur des volumes de 8 à 10 l. Même si nous introduisons

de petites erreurs dans le cours des conversions, nous conservons une très bonne précision. Les pesées sont effectuées à mieux que 1 mg près.

Une fois contenus dans le mélangeur M, nous laissons les gaz circuler pendant 20 mn pour obtenir leur homogénéisation. La réserve secondaire A reçoit ensuite le mélange combustible avant son introduction dans le tube B où il est enflammé par étincelle électrique entre deux électrodes de tungstène. La flamme se propage dans le tube B qui est en verre pyrex, d'un diamètre intérieur de 25 mm et d'une longueur de 45 cm. Le train d'étincelles éclate entre deux électrodes de tungstène radiales, soudées

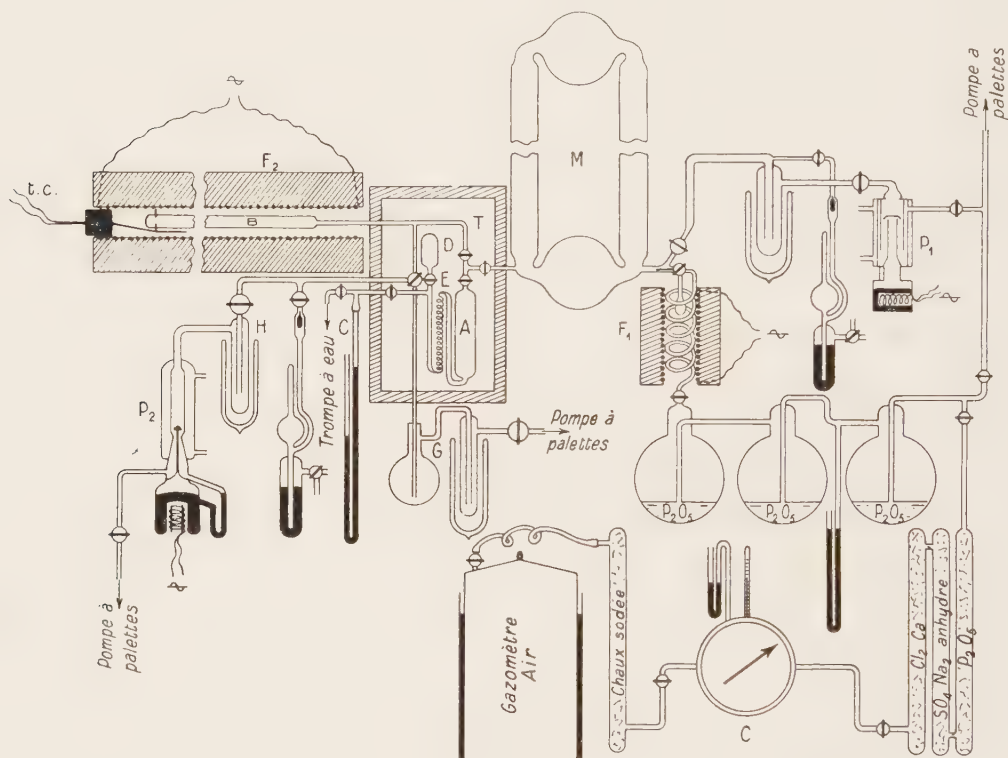


Fig. 9

et distantes de 7 mm. Nous avons choisi ce métal parce qu'il est le seul à se souder au verre pyrex, et, d'autre part, les électrodes de tungstène se sont révélées être celles qui se conservent le mieux dans un emploi prolongé et intense [52]. La pression est mesurée sur le manomètre C. Après de nombreux essais et l'abandon d'un dispositif de zéro [53], nous avons adopté le manomètre à mercure classique en U avec faible volume nuisible, relié aux organes qui contiennent les gaz chauds par un volume de garde. La pression étant connue très grossièrement, l'on amène le mercure dans le manomètre à peu près à cette valeur, et c'est alors seulement que la communication avec l'appareil est établie. De cette façon, les gaz chauds ne peuvent jamais venir en contact avec la paroi froide et le mercure, et l'air de l'espace nuisible ne parviendra jamais jusque dans la réserve A. Cette réserve A, les organes constituant le volume de compensation E et une autre réserve D plus petite, qui permet d'ajuster la pression à une valeur fixe sans pomper les gaz, sont

contenus dans un thermostat à air T. Dans ce thermostat, chauffé par des chemises chauffantes, qui font en même temps partie du calorifuge, et à l'aide d'un chauffage auxiliaire par enroulements que commande un relais électromagnétique par l'intermédiaire d'un thermomètre à contacts, une insuflation d'air contribue efficacement à supprimer les gradients de température. Il nous a fallu, pour pouvoir les employer à des températures allant jusqu'à 200° C dans le thermostat T, et les tourner plus de cent fois par jour, sans usure dangereuse trop rapide, monter des robinets spécialement exécutés et rodés avec un soin particulier. Ils sont graissés avec une pâte de silicone graphitée. Une précaution indispensable a été de munir le manomètre d'une pastille de verre fritté pour protéger les parties chaudes contre la projection de gouttelettes de mercure.

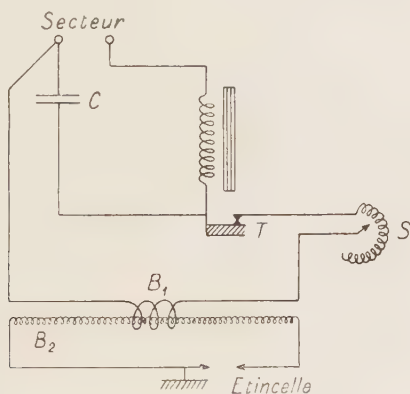


Fig. 10

L'expérience achevée, les produits de la combustion sont évacués par la pompe à palettes, à travers un piège G composé d'un ballon à la température ambiante et d'un condenseur dans l'air liquide. La pompe P_2 dégaze ensuite le tube B, le condenseur H retient les résidus de produits condensables. Cette précaution permet de réaliser rapidement un vide de 10^{-4} mm de mercure dans le tube avant l'introduction de gaz frais pour une nouvelle mesure. La température du tube de combustion B reste constante à 2° C près dans un grand four F_2 , dont l'enroulement nu facilite et accélère la transmission de la chaleur, commandé par un indicateur-régulateur de température à potentiomètre M.E.C.I.

CIRCUIT ÉLECTRIQUE FOURNISSANT L'ÉTINCELLE.

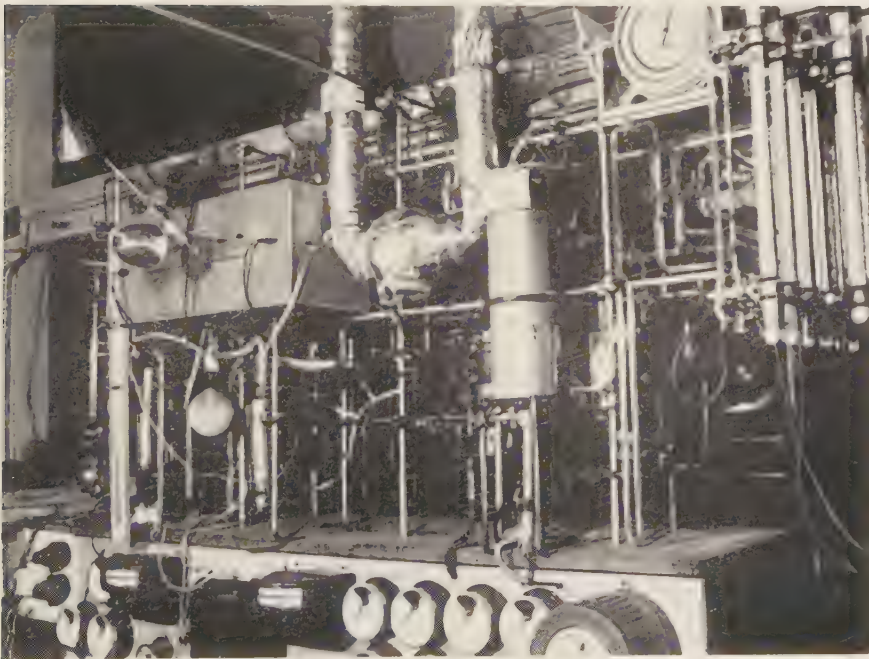
Nous avons employé une méthode décrite par PANNETIER [38] et ELSTON [39]. L'étincelle est une étincelle de haute fréquence. Nous avons choisi cette solution pour des raisons de commodité et pour résoudre avec le moins de risques la difficulté du transport de l'énergie jusqu'aux électrodes du tube placé dans le four électrique. La figure 10 représente le schéma de l'appareil. C est une capacité de 0,1 μ F, T un trembleur, S une self variable, B_1 et B_2 deux bobines sans fer en couplage serré. La charge et la décharge de C sont commandées par le trembleur T. Par induction, on obtient, aux bornes

de B_2 , un haut potentiel et une haute fréquence. Nous maintenons invariables les grandeurs électriques pour pouvoir considérer l'énergie dissipée dans le train d'étincelles comme une constante de l'appareil.

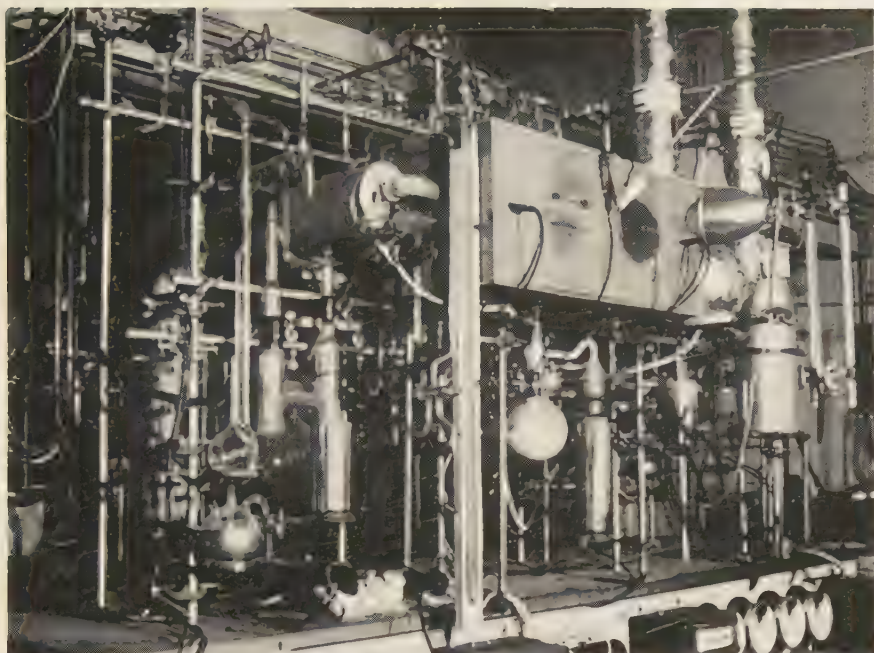
Pour des raisons de commodité également, nous avons choisi le sens horizontal de propagation de la flamme. L'observation dans un four est ainsi plus aisée et meilleure. L'expérience a montré que les limites d'inflammabilité mesurées en propagation horizontale se situaient entre celles trouvées en propagation ascendante, un peu plus faibles, et celles en propagation descendante, un peu plus fortes.



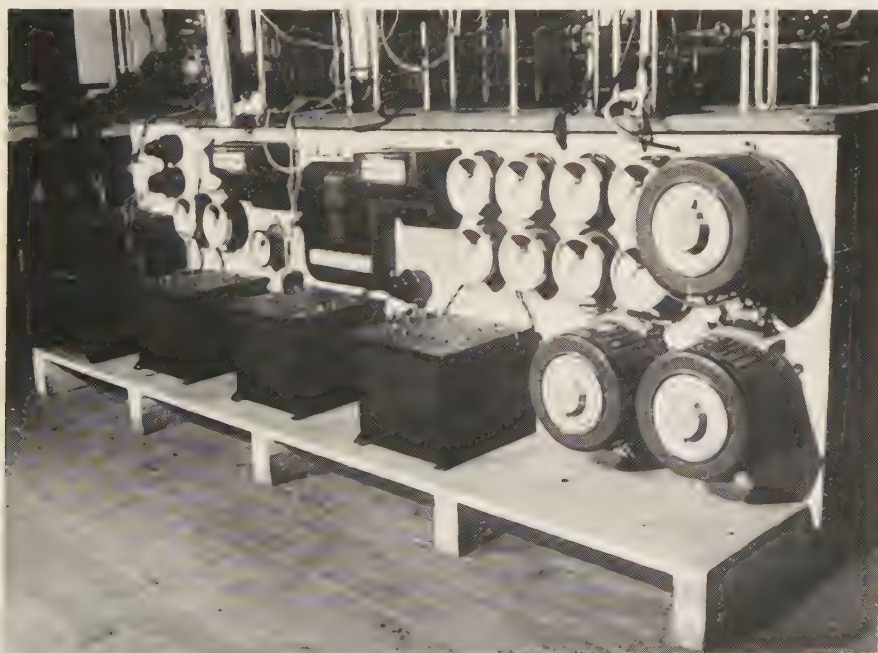
Le mélangeur avec son système d'introduction des gaz muni de ses différents chauffages et calorifugé comme il a été décrit



Ensemble de l'appareil et, spécialement, les organes de pompage sur le mélangeur, la purification et le stockage de l'air avec le compteur de précision, le four de préchauffe



Le thermostat à air et le manomètre de mesure des pressions dans le tube de combustion, le four commandé avec le tube de combustion, le générateur haute fréquence qui fournit le train d'étincelles. D'autre part, le dispositif d'extraction des gaz brûlés à travers double piège, et le dégazage du tube avec piège et jauge



Le tableau des commandes électriques des mesures et de la régulation des températures

CHAPITRE III

L'INFLAMMATION DES MÉLANGES DE VAPEURS DE NAPHTALÈNE ET D'AIR

Produit employé.

Le naphthalène qui se trouve dans le commerce n'est jamais dépourvu de traces de soufre, et le spectre d'absorption infra-rouge a montré que nous avons affaire à du thiophène comme impureté. Le produit le plus pur que nous ayons pu trouver, un naphthalène Merck de pouvoir calorifique 9 608 cal/g, contenait encore une quantité de soufre décelable par l'analyse. La purification est délicate et parmi un grand nombre de procédés décrits dans la littérature, nous avons constaté que des résultats très satisfaisants étaient obtenus par trois ou quatre recristallisations successives dans l'alcool. L'analyse élémentaire d'un échantillon du naphthalène ainsi obtenu, et qui a été employé par la suite, a donné les résultats suivants confirmés plusieurs fois :

— carbone.....	93,55
hydrogène	6,55
— soufre.....	néant
	100,10

Ce résultat a été contrôlé qualitativement : la réaction du thiophène à l'isatine et celle du thionaphtène à l'acide sulfurique pur concentré ont été négatives. L'échantillon est resté incolore au-dessus de NO_3H non fumant dans un exsiccateur. Le spectre d'absorption infra-rouge ne montrait plus que les bandes caractéristiques du naphthalène.

Les résultats.

JONES et SCOTT, par leur méthode citée plus haut [46], ont trouvé que les concentrations en vapeur de naphthalène susceptibles de donner lieu à une inflammation et propagation de flamme, correspondaient aux tensions de vapeur entre 77,8° C et 121,8° C. Ils ont appelé ces limites les limites d'inflammabilité du naphthalène. La limite supérieure, pour une tension de vapeur de 44 mm de mercure, correspondrait à $\frac{11 \cdot 100}{746} = 5,9 \%$ en

volumes. A la limite inférieure, le naphthalène est solide, sa tension de vapeur peut se calculer [54] :

$$\text{Log } p = \frac{-0,0522 A + B}{T} = \frac{0,0522 \cdot 71401}{273 \cdot 77,8} + 11,450 \quad \text{et} \quad p = 6,6 \text{ mm.}$$

Ceci donnerait pour la limite inférieure $\frac{6,6 \cdot 100}{747} = 0,88 \%$ en volumes, dans les conditions adoptées par les auteurs. Nous avons déjà signalé que le procédé employé était plutôt celui de la détermination du point éclair et nos résultats le confirment. Néanmoins, le travail de JONES et SCOTT est intéressant, car il contient les seuls résultats connus jusqu'à présent.

Nous avons adopté, dans notre travail, un autre mode pour exprimer les concentrations, savoir en grammes de naphthalène pour 100 g d'air sec, et nous avons vu que nous obtenons une très bonne précision, au moins aussi bonne que par la mesure des pressions partielles si ce moyen peut être employé, et certainement meilleure que si la grandeur de ces pressions partielles doit être déduite de la mesure d'une température, ainsi que le font JONES et SCOTT (tension de vapeur). Nous pouvons transcrire leurs résultats, et les exprimer à notre façon, sachant que la densité de la vapeur de naphthalène par rapport à l'air est :

$$d = \frac{M}{28,98} \approx \frac{128}{29} = 4,4.$$

Nous considérons la vapeur et l'air comme gaz parfaits. Alors la limite supérieure se situe à environ 27,7 g de naphthalène pour 100 g d'air. La limite inférieure devient environ 3,9 g. Ces limites étant mesurées dans un tube vertical de 25 mm de diamètre intérieur, en propagation ascendante, la longueur de la propagation n'est pas connue. Ces valeurs ne sont déterminées, bien entendu, qu'à la pression atmosphérique de 746 et 747 mm de mercure.

Description du domaine d'inflammabilité étudié.

Pour illustrer les résultats que nous obtenons, nous présentons séparément un certain nombre de sections isothermes du domaine d'inflammabilité. Chacune d'elles est obtenue en étudiant, pour diverses concentrations, l'inflammation du mélange en commençant par la pression atmosphérique. S'il y a propagation de la flamme, la pression est progressivement diminuée et l'expérience répétée jusqu'au moment où la flamme ne se propage plus sur toute la longueur du tube. A ce moment, la pression est de nouveau augmentée, et nous revenons vers la pression limite par de très faibles variations pour déterminer celle-ci avec plus de précision. Pour la confirmation du résultat, l'expérience est répétée ainsi trois fois de suite. Nous avons fait mieux encore, car pour vérifier que notre mélange gazeux était bien homogène nous avons repris plusieurs séries de mesures à des heures d'intervalle. Les résultats concordaient. Près des limites d'inflammabilité, les pressions limites variaient souvent de quelques millimètres lors de la reproduction. Ceci est très normal, et la valeur reportée sur les diagrammes est la moyenne de trois ou quatre mesures. Dès que nous nous éloignons des limites, les résultats sont reproductibles à 1 ou 2 mm près et très souvent encore mieux.

Le diagramme (fig. 11) représente l'isotherme à 350° C :

- limite inférieure : 3,2 g de naphthalène pour 100 g d'air sec;
- limite supérieure : 32,3 g de naphthalène pour 100 g d'air sec.

L'allure de la courbe est classique. En partant de la limite inférieure il se propage lentement et péniblement une flamme bleue très pâle, qui devient de plus en plus rapide et plus claire au fur et à mesure que la concentration en vapeur de naphthalène augmente.

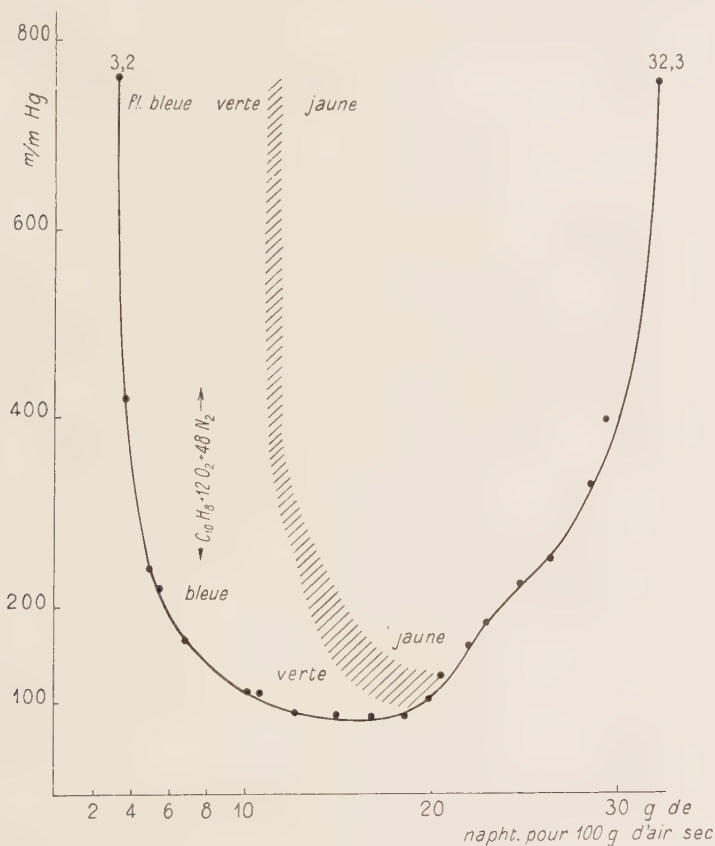


Fig. 11. — Naphthalène-air (isotherme à 350° C)

Puis elle prend une teinte verte. Dès que la proportion de combustible approche du mélange stoechiométrique, la flamme devient très rapide et l'expérience se termine le plus souvent par le bris du tube si elle est faite aux environs de la pression atmosphérique. Cependant, il nous a semblé intéressant de traverser le domaine tout entier et à toutes les pressions. Dans ce but, nous avons fini par adopter le principe du tube scellé. Le tube de combustion se termine par un tube de jonction de faible diamètre, de 40 cm de long. C'est au bout de ce tube que se trouve le robinet de fermeture, dont la clé est fortement appliquée dans le boisseau, sa boule étant vidée. De cette façon, la flamme violente ne parvient en général que fort ralentie jusqu'au robinet. Le tube de combustion ainsi construit supporte de très fortes augmentations de pression sans aucun danger. Il nous a permis de parvenir à notre but.

Alors que le passage de la couleur bleue d'une flamme à la couleur verte ne peut pratiquement pas être observé avec précision, car il n'y a pas assez de contraste, il est très facile de constater qu'à un certain moment il apparaît, dans la flamme, une trace de jaune, puis c'est le vert dont il ne reste qu'une trace avant de disparaître complètement. Si, à partir du moment où la trace de jaune est observée, la concentration en combustible augmente par petites fractions, il se propage sur une faible largeur du domaine des flammes vertes mêlées d'une proportion plus ou moins importante de jaune, avant de passer à la flamme jaune clair, éblouissante. Ces flammes jaune clair sont extrêmement violentes, leur propagation ne peut pas être observée à l'œil, et même en tube scellé, elles s'accompagnent d'un faible bruit de coup de fouet. Leur violence s'atténue beaucoup si la pression initiale tombe aux environs de 600 mm de mercure. En progressant vers les concentrations plus élevées en combustible, les flammes gardent une teinte jaune, mais sont de moins en moins lumineuses; elles deviennent finalement très lentes, fuligineuses, et déposent des quantités importantes de noir de fumée sur les parois du tube. Nous avons ainsi pu déterminer l'aspect des flammes dans le domaine tout entier. Le fait d'avoir réussi à fixer grossièrement les limites des flammes jaunes très lumineuses nous semble assez intéressant. En effet, d'après BEHRENS [55] et ses recherches, la luminosité de la flamme serait due uniquement aux particules de noir de fumée incandescentes. Selon la thermodynamique il faut s'attendre à trouver des particules de noir de fumée quand l'oxygène se trouve en proportion insuffisante pour oxyder le carbone en CO. Mais dans le cas de molécules lourdes comme les hydrocarbures supérieurs et aromatiques, il faut également s'attendre à un cracking thermique des molécules de combustible en excès, produisant des molécules très riches en carbone et pauvres en hydrogène, et de l'hydrogène. Les molécules en excès sont celles qui sont exposées uniquement à l'action thermique. Ces particules diffuseraient à travers la zone de réaction pour aller se déposer sur les parois. Sitôt que la région hachurée du diagramme est dépassée, c'est-à-dire que la flamme devient fortement lumineuse, les concentrations correspondant alors à celles qui, selon la théorie de Bechert, donnent la vitesse maximum de propagation et, dans notre cas, les violentes explosions, il est possible, en l'éclairant fortement, d'observer un léger dépôt sur la paroi du tube. Quand les flammes prennent la teinte jaune sombre, ce dépôt devient visible sans aucune précaution spéciale et finit, pour de fortes concentrations en excès de combustible, par noircir complètement le tube. Selon cet ordre d'idées, la zone de transition entre les flammes vertes et jaunes, où les deux couleurs sont mêlées, délimiterait donc qualitativement un domaine de concentrations pour lequel, et au delà, la réaction de combustion commence à devenir une réaction ou plutôt un ensemble de réactions fort complexes.

Nous observons une pression critique d'inflammation de 80 mm de mercure; elle correspond aux concentrations qui, à la pression atmosphérique, donnent les flammes les plus violentes.

L'isotherme (*fig. 12*) à 300° C ressemble parfaitement à la précédente mais les valeurs aux limites deviennent :

- limite inférieure : 3,4 g de naphtalène pour 100 g d'air sec;
- limite supérieure : 30,2 g de naphtalène pour 100 g d'air sec.

La pression critique est la même, 80 mm de mercure, et se situe aux mêmes valeurs de la concentration.

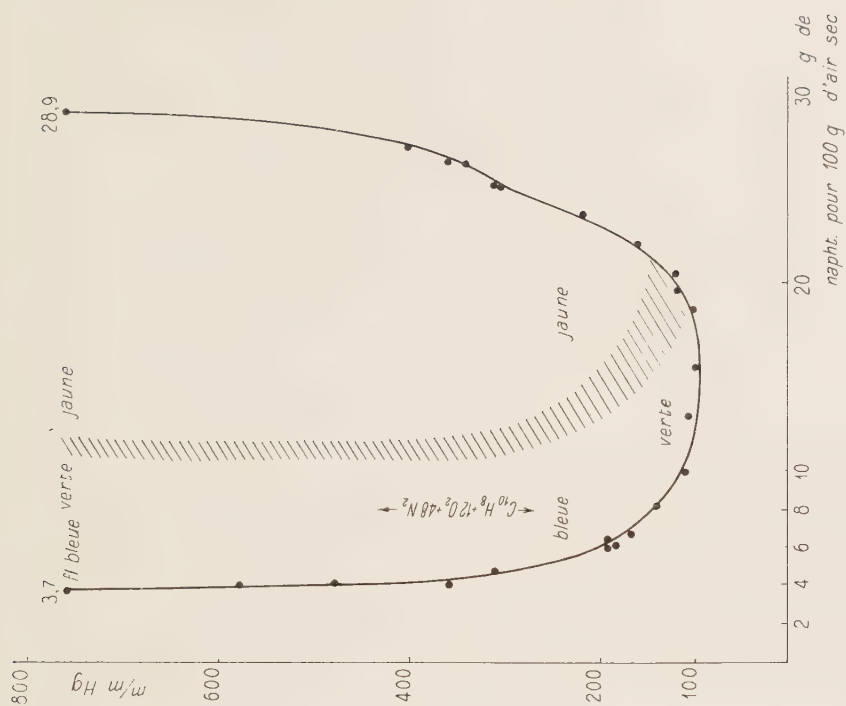


Fig. 13. — Naphtalène-air (isotherme à 250° C)

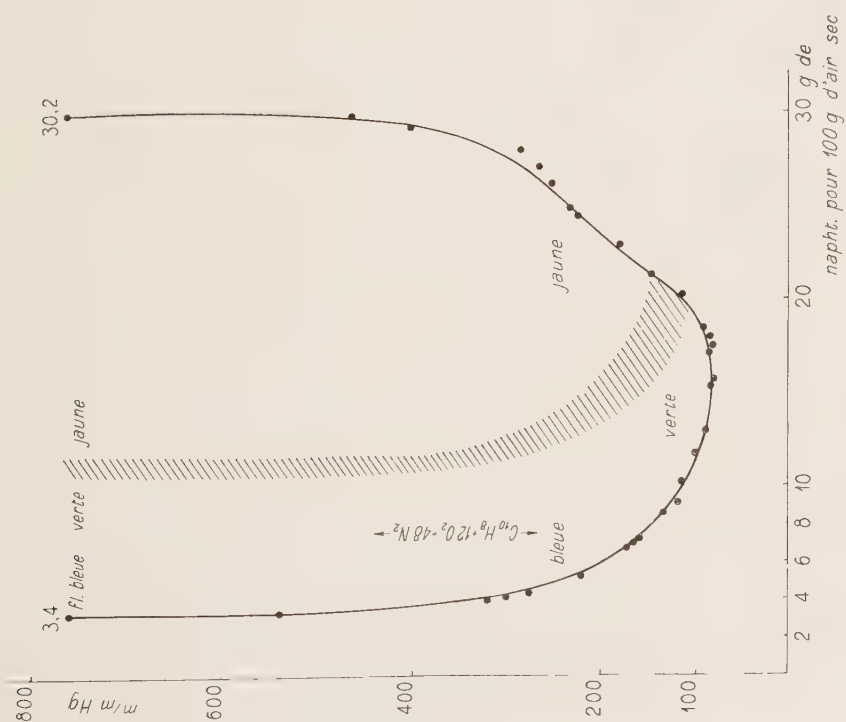


Fig. 12. — Naphtalène-air (isotherme à 300° C)

Le diagramme (*fig. 13*) représente la section isotherme à 250° C et garde encore la même allure :

- limite inférieure : 3,7 g de naphtalène pour 100 g d'air sec;
- limite supérieure : 28,9 g de naphtalène pour 100 g d'air sec.

La pression critique cependant est un peu moins basse; elle s'observe à 92 mm de mercure, toujours dans les mêmes limites de concentration.

Un fait est remarquable, et qui semble pouvoir être signalé dès à présent : la zone de transition, entre les flammes vertes et jaunes, n'évolue pas apparemment avec la température. La zone hachurée des diagrammes, qui représente approximativement cette transition telle que l'observation visuelle permet de la saisir, se situe qualitativement toujours au même endroit. La délimitation quantitative n'est évidemment pas possible. Une variation de la température initiale des gaz ne semble donc pas avoir une influence marquée sur le mécanisme de la combustion.

Sur le diagramme (*fig. 14*) nous reproduisons une section isotherme à 200° C, dont la description reste encore la même, alors que les limites deviennent :

- limite inférieure : 4,0 g de naphtalène pour 100 g d'air sec;
- limite supérieure : 27,9 g de naphtalène pour 100 g d'air sec,

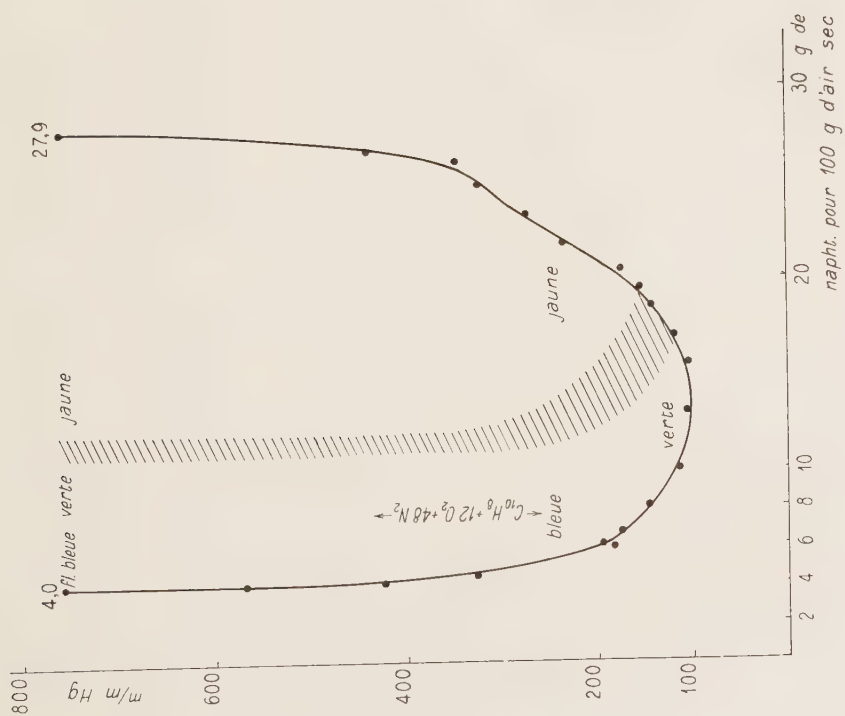
et la pression critique se place à 100 mm de mercure.

A 150° C [diagramme (*fig. 15*)], les limites continuent à se resserrer; elles sont :

- limite inférieure : 4,4 g de naphtalène pour 100 g d'air sec;
- limite supérieure : 26,8 g de naphtalène pour 100 g d'air sec,

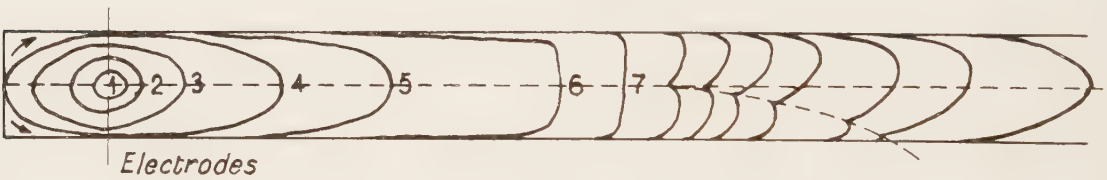
alors que la pression critique est de 105 mm de mercure.

Il convient ici d'ouvrir une parenthèse. Sur les diagrammes précédents, nous pouvions déjà observer que pour les fortes concentrations en combustible, et aux basses pressions, les courbes présentaient un accident fort peu prononcé, qui se traduisait par un changement du sens de la courbure. Les pressions intéressées s'échelonnent de 100 à 400 mm de mercure. C'est à 150° C que le phénomène est le plus accentué. A cet endroit, la courbe délimite la propagabilité de la flamme. En effet, si l'on sort du domaine pour les concentrations correspondantes, il y a toujours inflammation, et jusqu'à des pressions bien plus basses, mais la flamme ne se propage que sur une très faible longueur. Des phénomènes plus ou moins semblables ou similaires ont déjà été observés, mais une explication sûre n'en a pu être donnée jusqu'à présent. BEHRENS [55], dans un autre ordre d'idées, signale avoir observé des irrégularités sur des flammes de brûleur à mélange préalable, pour de gros excès de combustible. Il a observé entre autres que la flamme, à partir d'un excès trop important, devenait une flamme de diffusion. Il n'est peut-être pas inconcevable qu'en dessous de notre limite de propagabilité pour les mélanges très riches, l'inflammation et la propagation partielle soient permises justement grâce à une diffusion importante réciproque des molécules de comburant et des centres actifs, jusqu'au moment où celle-ci ne soit elle-même plus capable de subvenir aux besoins de la flamme pour assurer sa propagation, qui alors, s'éteint. Cette hypothèse mérite peut-être

Fig. 15. — Naphtalène-air (isotherme à 150°C)Fig. 14. — Naphtalène-air (isotherme à 200°C)

une certaine attention. BECHERT signale que sa théorie de la vitesse de propagation et des limites d'inflammabilité n'est que grossièrement vérifiée à la limite supérieure. Dans le but de trouver un meilleur accord, elle est actuellement revue et des essais de correction sont entrepris en attachant une importance particulière à la diffusion dans l'espoir qu'elle fournisse une explication quantitative [59].

Une autre interprétation pourrait être la suivante [65] : un phénomène souvent observé et signalé est la naissance d'un mouvement vibratoire de la flamme après un trajet plus ou moins long de propagation à vitesse uniforme ([66], [67], [68], [69], [70], [71] et autres) dans un tube fermé. Le problème vient d'être étudié expérimentalement [65] et les observations ne se sont pas limitées uniquement sur le front de flamme, mais le mouvement de la colonne de gaz non brûlés a pu être mis en évidence par la création de « Schlieren Thermiques ». La photographie Schlieren par stroboscopie a fourni des séries d'instantanés qui permettent de se faire une idée assez précise sur les vibrations longitudinales de la flamme. Ainsi, il a été prouvé expérimentalement qu'à chaque vibration, il se produit une inversion du mouvement d'écoulement dans la totalité du volume gazeux. L'observation précise et permanente de l'évolution de la forme du front de flamme tend à considérer les vibrations comme étant une alternance entre la croissance de la surface du front de flamme et l'importance du refroidissement, lorsque celle-ci se rapproche de plus en plus de la paroi jusqu'à s'y appliquer. Le schéma du phénomène serait alors celui de la figure ci-après.



Tant que la flamme n'atteint pas la paroi, stades 1-4, les gaz brûlés restent bien isolés de celle-ci par une couche gazeuse. Le front 5 montre que la flamme touche déjà la paroi sur une surface considérable, et davantage encore en 6, la flamme « mouille » complètement la paroi et l'évacuation de la chaleur devient instantanée. En 7, la partie « mouillante » de la flamme est éteinte, et il ne subsiste, de la grande source d'énergie qu'elle était jusqu'alors, plus qu'une fraction de la surface du front de flamme précédent. Alors la contraction importante des gaz brûlés par suite du refroidissement atténue encore l'effet de compression sur les gaz frais par le front de flamme, jusqu'à devenir prépondérante, et le résultat en est un reflux des gaz frais qui produit un ralentissement ou même une régression de la flamme. Celle-ci peut alors prendre la forme d'un cône de Bunsen renversé. Mais ce phénomène est équivalent à un nouvel accroissement de la surface du front de flamme et il se forme très vite deux « têtes de flammes », dont l'une a lieu à la partie supérieure, et domine rapidement par suite du mouvement ascendant des gaz préchauffés, en réalisant ainsi la formation d'un nouveau front de flamme normal.

Il est à présent facilement concevable que la perturbation produite par le mouvement de reflux soit trop importante, ou l'énergie de la flamme insuffisante, pour permettre à celle-ci de vaincre le stade critique 7 de la figure. Elle s'éteint.

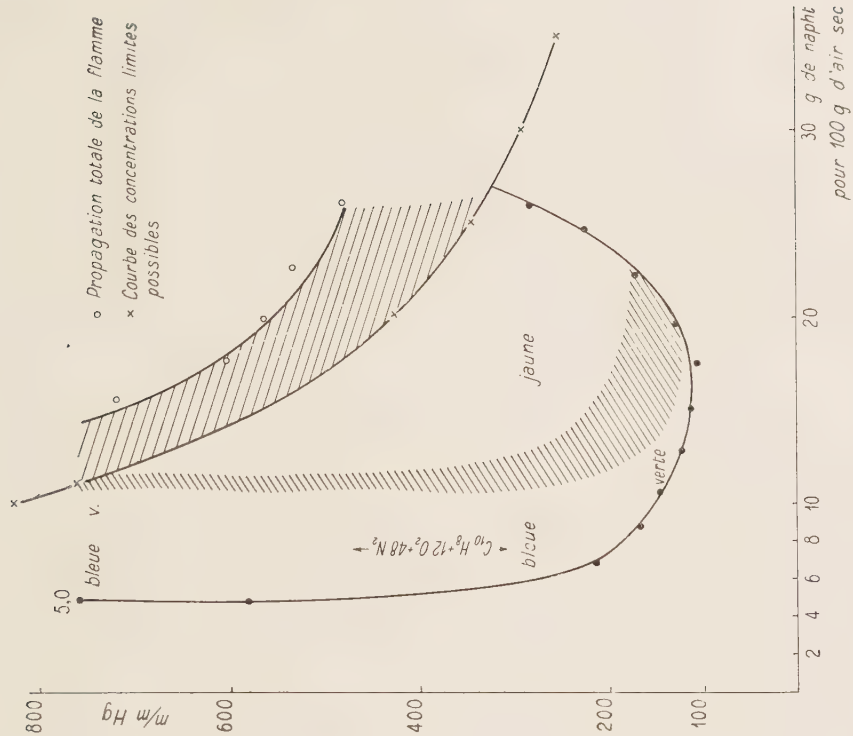


Fig. 17. — Naphthalène-air (isotherme à 100° C)

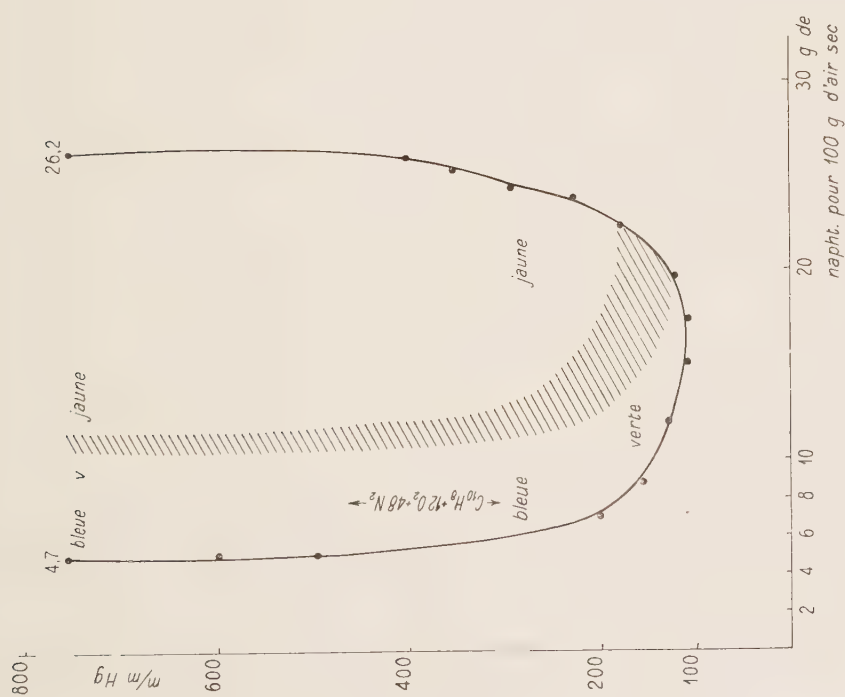


Fig. 16. — Naphthalène-air (isotherme à 125° C)

Les résultats actuels ne permettent pas avec certitude d'attribuer la cause des propagations partielles que nous avons observées plutôt à l'une qu'à l'autre de ces deux hypothèses.

La limite supérieure déterminée par JONES et SCOTT [46] se trouvait à une tension de vapeur correspondant à la température de 121,8° C. Ceci revient à dire que, pour des températures inférieures, la tension de vapeur n'est pas suffisante pour permettre d'atteindre cette limite. Il nous a semblé utile de déterminer une isotherme aux environs de cette température, et le diagramme (*fig. 16*) représente celle à 125° C :

- limite inférieure : 4,7 g de naphtalène pour 100 g d'air sec;
- limite supérieure : 26,2 g de naphtalène pour 100 g d'air sec;
- pression critique : 110 mm de mercure.

Un fait frappant est que le phénomène que nous venons de signaler plus haut disparaît presque. Il en subsiste pourtant un souvenir. Ceci aura pour effet de déterminer un petit creux dans la surface qui figure les limites de concentrations et de pressions, si nous représentons le domaine complet dans l'espace. Pour le reste, la courbe ressemble parfaitement aux autres, la transition entre les flammes vertes et jaunes se fait encore de la même façon; cependant, aux basses pressions, elle est moins rapide.

Donc, à 100° C, nous ne pouvons plus déterminer de limite supérieure à la pression atmosphérique, la tension de vapeur du naphtalène est insuffisante. Des mélanges riches en combustible, une fois introduits dans le tube de combustion, vont voir une partie du naphtalène se condenser. Au lieu d'un mélange homogène de vapeur et d'air, nous y trouverons un aérosol composé du mélange appauvri et d'une proportion plus ou moins importante de condensat finement divisé. La concentration, dans ces conditions, ne correspond plus à aucune réalité physique. Fort heureusement, l'expérience vient au secours de cette indétermination. Nous constatons que, dans un tel aérosol, la flamme ne se propage pas. Nous reportons sur le diagramme (*fig. 17*), représentant l'isotherme à 100° C, les pressions au voisinage desquelles nous observons une propagation totale de la flamme. D'autre part, nous calculons la pression limite à laquelle un certain mélange peut subsister sans qu'il y ait de condensation. Exprimons la concentration par la formule générale :

$$C = \frac{m \cdot 100}{N},$$

m étant la masse de naphtalène, N celle de l'air. Si h est la tension de vapeur à la température choisie, la masse de naphtalène contenue dans un certain mélange est :

$$m = \frac{128 \cdot h \cdot T_0}{22,4 \cdot 760 \cdot T}, \quad T_0 = 273^\circ.$$

La masse d'air est :

$$N = \frac{29 \cdot (p - h) \cdot T_0}{22,4 \cdot 760 \cdot T}.$$

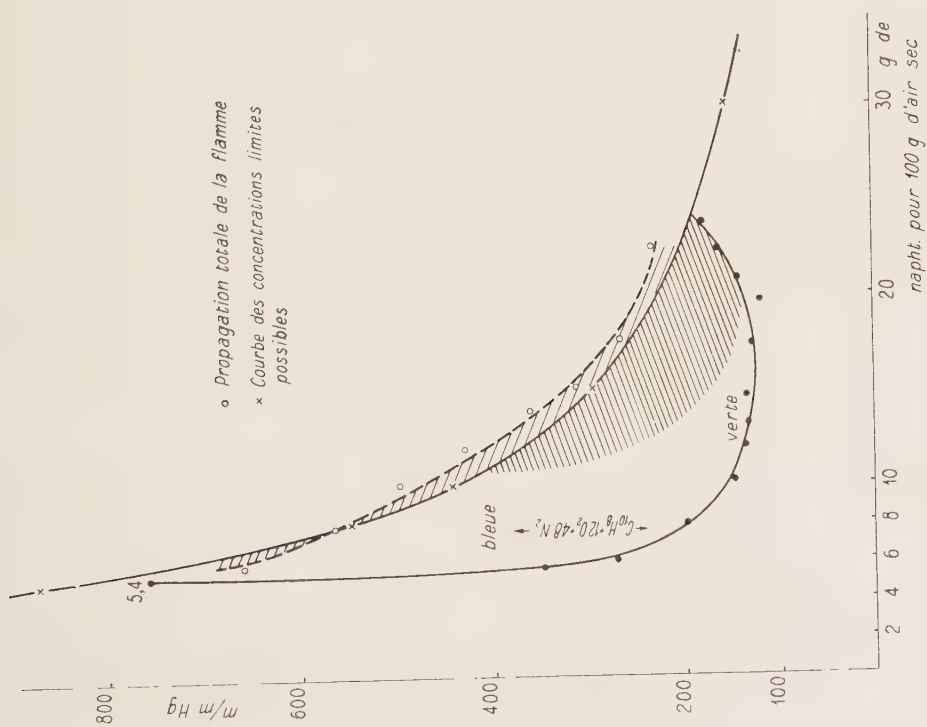


Fig. 18. — Naphtalène-air (isotherme à 85°C)

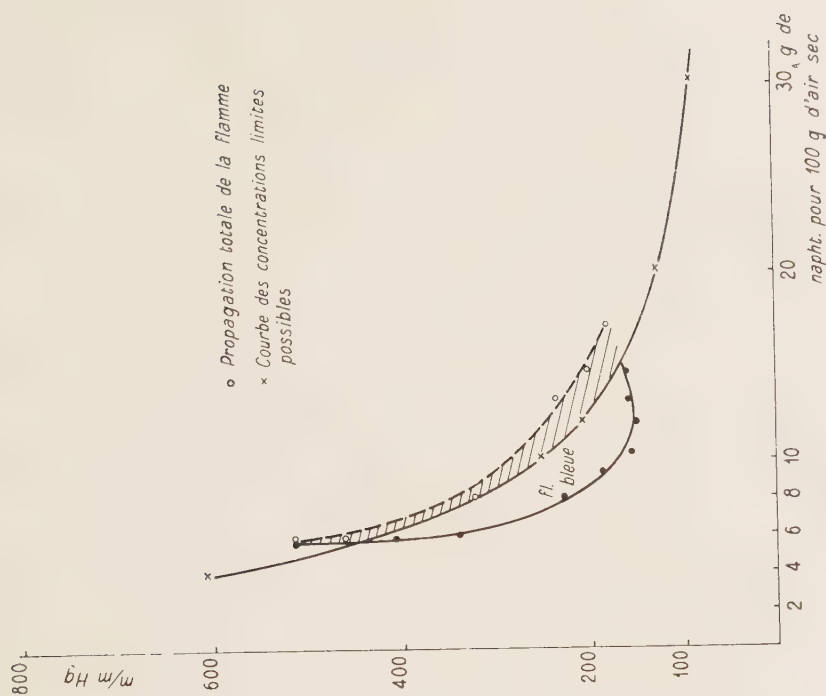


Fig. 19. — Naphtalène-air (isotherme à 75°C)

La concentration C en grammes de naphthalène est alors exprimée par :

$$C = \frac{m \cdot 100}{N} = \frac{12800}{29} \cdot \frac{h}{p-h}$$

Si maintenant cette concentration C est imposée, la pression p, à laquelle le mélange peut exister, devient :

$$p = \frac{12800}{29} \cdot \frac{h}{C} + h = \frac{12800}{29} \cdot \frac{h}{C} + h = 441 \cdot \frac{h}{C} + h$$

C'est cette courbe qui prend la place de la limite supérieure, car c'est bien elle qui délimite le domaine des concentrations physiquement réalisables. Nous observons d'ailleurs que c'est seulement en approchant de cette courbe que la propagation de la flamme devient totale. Quand on en est très éloigné, la proportion de phase condensée joue le rôle d'un inhibiteur efficace, cependant qu'à des pressions peu différentes, la chaleur de la flamme suffit à produire la vaporisation de la phase condensée, qui n'est pas très importante, et la flamme peut se propager.

A la limite inférieure, qui est de 5,0 g de naphthalène pour 100 g d'air sec, l'allure de la courbe délimitant la section isotherme du domaine d'inflammabilité est normale. La pression critique est sensiblement la même qu'à 125° C.

Nous avons réussi à poursuivre l'étude à des températures encore plus basses. Le diagramme (*fig. 18*) montre qu'à 85° C le domaine est considérablement plus petit. En même temps la limite de propagabilité des flammes tombe beaucoup plus près de la courbe limite des pressions de stabilité des mélanges. Ceci confirme l'exactitude de notre point de vue, qui est de considérer cette dernière comme seule limite pourvue d'un sens physique. La limite inférieure est à 5,4 g de naphthalène. La pression critique à 125 mm de mercure se décale plus nettement que pour les températures plus élevées.

Il convient de remarquer que nous ne trouvons plus de flammes jaunes. Ceci n'a rien d'étonnant car, aux pressions élevées, la concentration en combustible est nettement insuffisante, et aux pressions qui nous restent accessibles, nous n'en observons pas aux températures plus élevées.

A 75° C, il ne subsiste plus qu'une section très réduite. Aucune inflammation n'est possible à la pression atmosphérique. Ce n'est qu'aux basses pressions qu'il est physiquement encore possible de réaliser des mélanges susceptibles de s'enflammer, et la limite est de 6,0 g de naphthalène pour 100 g d'air sec; en même temps la pression critique remonte à 150 mm de mercure.

L'intérêt du diagramme (*fig. 19*) réside dans la preuve qu'il fournit, qu'un mélange combustible que les conditions imposées ne permettent pas d'enflammer à la pression atmosphérique, peut très bien brûler à des pressions plus basses, alors même que sa température initiale est inférieure à son point éclair s'il s'agit d'un combustible liquide

ou solide. Autrement dit, en reprenant la limite de JONES et SCOTT, que nous avons calculée être de 3,9 g environ, mélange qu'il est possible de réaliser à la pression atmosphérique seulement à près de 78° C, nous constatons que :

1° nous n'arrivons pas à enflammer une aussi faible teneur en combustible aux basses températures;

2° nous enflammons une teneur bien supérieure à celle qui correspond au point éclair, à une température inférieure, alors qu'un pareil mélange n'est pas réalisable à la pression atmosphérique. Un liquide ou un solide, se trouvant en présence d'une atmosphère saturée de sa vapeur, peut être ininflammable à une température T. Abaisser la pression au-dessus du combustible, c'est permettre à l'atmosphère de s'enrichir en vapeur, car la tension de celle-ci reste constante, si T ne change pas, et une diminution de la pression revient uniquement à abaisser la pression partielle de l'air. Ainsi, il arrivera un moment où la concentration en combustible peut devenir considérable à basse température, et il naîtra le danger d'une inflammation. Tels sont les enseignements des diagrammes que nous avons pu déterminer expérimentalement aux basses températures, et leur intérêt.

Au-dessous de 75° C, il ne nous a plus été possible d'observer une propagation totale de la flamme. Il semble donc que la limite absolue de tout danger dans l'industrie du naphthalène se trouve aux environs de 75° C, à une température très légèrement inférieure.

Sur le diagramme (*fig. 20*) nous représentons, avec une échelle des pressions doublée, les neuf sections isothermes que nous venons de décrire. A la limite inférieure, et jusqu'à la pression critique d'inflammation, l'évolution des phénomènes est très régulière avec la température. La pression critique varie relativement peu avec celle-ci. A la limite supérieure, entre la pression critique et 400 mm de mercure, nous voyons comme les diverses courbes se coupent, pour reprendre une évolution très régulière entre 400 et 760 mm de mercure. Nous aurions pu encore reporter sur ce diagramme la zone de transition des flammes vertes aux flammes jaunes, mais nous avons déjà reconnu plus haut que celle-ci, grossièrement, demeure sans évoluer avec la température.

Il est plus aisé d'étudier les phénomènes en traçant les sections isobares et iso-concentrations du domaine d'inflammabilité.

Sur le diagramme (*fig. 21*) nous reproduisons, à très grande échelle, une famille de sections isobares à la limite inférieure. De la pression atmosphérique jusqu'à la pression critique, la variation de la limite inférieure est très régulière et se fait dans le même sens. Celle-ci se déplace vers les plus faibles concentrations en vapeur combustible quand la température initiale augmente. Cependant, cette variation n'est pas énorme et, aux faibles pressions, à partir de 300 mm de mercure, nous la voyons nettement tendre vers une limite; au-dessus de 200° C, elle reste constante, alors qu'au-dessous de cette température, elle varie plus rapidement qu'à la pression atmosphérique. Des résultats semblables ont été observés pour le méthane à la pression atmosphérique [56] et pour lesquels l'auteur avait trouvé une formule empirique. La même variation a été observée pour le benzène



Fig. 20

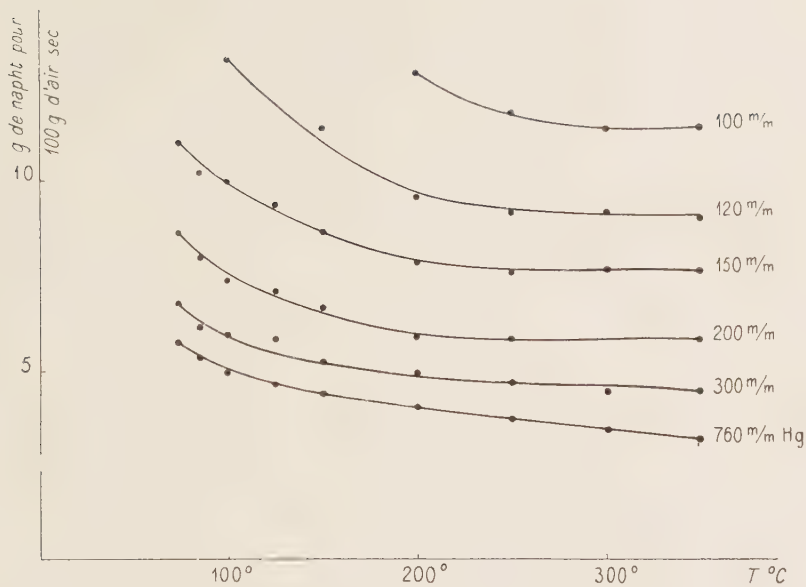


Fig. 21. — Naphtalène-air
Sections isobares du domaine d'inflammabilité à la limite inférieure

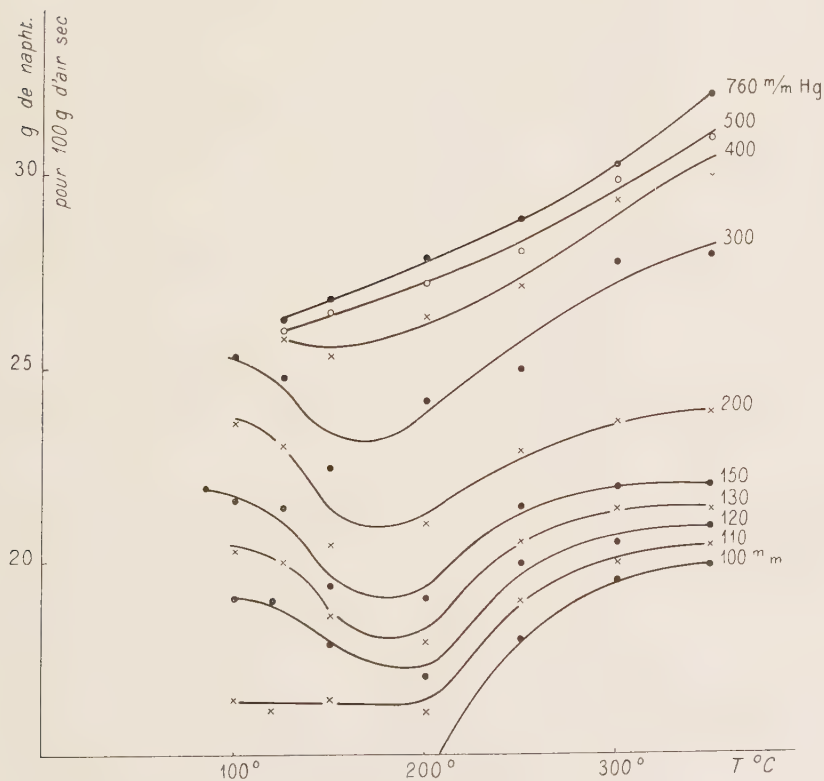


Fig. 22. — Naphtalène-air
Sections isobares du domaine d'inflammabilité à la limite supérieure

et des auteurs américains viennent de publier les résultats de quelques recherches qu'ils ont effectuées en maintenant leur tube de combustion dans un thermostat à des températures allant de 26° C à 100° C. Ils confirment les résultats précédents pour quelques hydrocarbures légers et moyens [72]. Il nous est donné de constater que la variabilité est maintenue dans toute l'échelle des pressions, mais que son importance change.

La même famille de courbes, tracée à la même échelle pour la limite supérieure, montre sur le diagramme (*fig. 22*) encore une évolution très régulière aux pressions

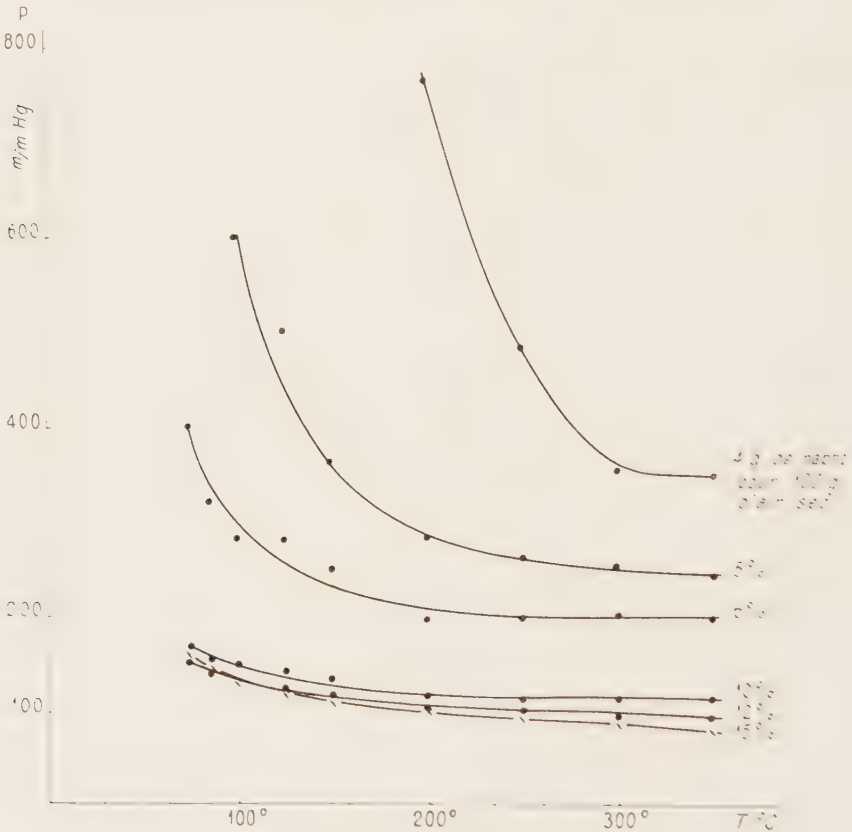


Fig. 23. — Naphthalène-air
Sections isoconcentrations du domaine d'inflammabilité à la limite inférieure

élevées. Entre 760 et 400 mm de mercure, la limite supérieure se déplace vers les concentrations plus importantes en combustible quand la température initiale des gaz s'élève. Ceci est encore conforme à ce qui a été observé pour le méthane et le benzène. Mais, à 400 mm de pression, la courbe passe par un minimum, qui se déplace grossièrement de 150 à 180° C quand la pression tombe de 400 mm à 120 mm. Aux basses températures, la limite supérieure évolue vers les plus faibles concentrations, quand la température continue d'augmenter, pour tendre nettement vers une limite. A 110 mm de mercure, l'inversion du sens de la courbure disparaît, aux basses températures, la variation de la limite est sensiblement nulle puis, au-dessus de 200° C, elle prend le sens général. A 110 mm nous ne possédons des résultats que pour des températures supérieures à 200°

car, aux basses températures, la pression critique n'atteint plus cette valeur. Nous ne possédons pas de données bibliographiques auxquelles nous pourrions relier ces résultats, qui constituent une anomalie remarquable. Les rares courbes de variation des limites d'inflammabilité en fonction de la température ont été tracées à la pression atmosphérique seulement. Mais des irrégularités sont souvent signalées à la limite supérieure. Ces courbes illustrent le changement du sens de la courbure des sections isothermes, entre la pression critique et 400 mm de mercure, que nous avons signalé en décrivant

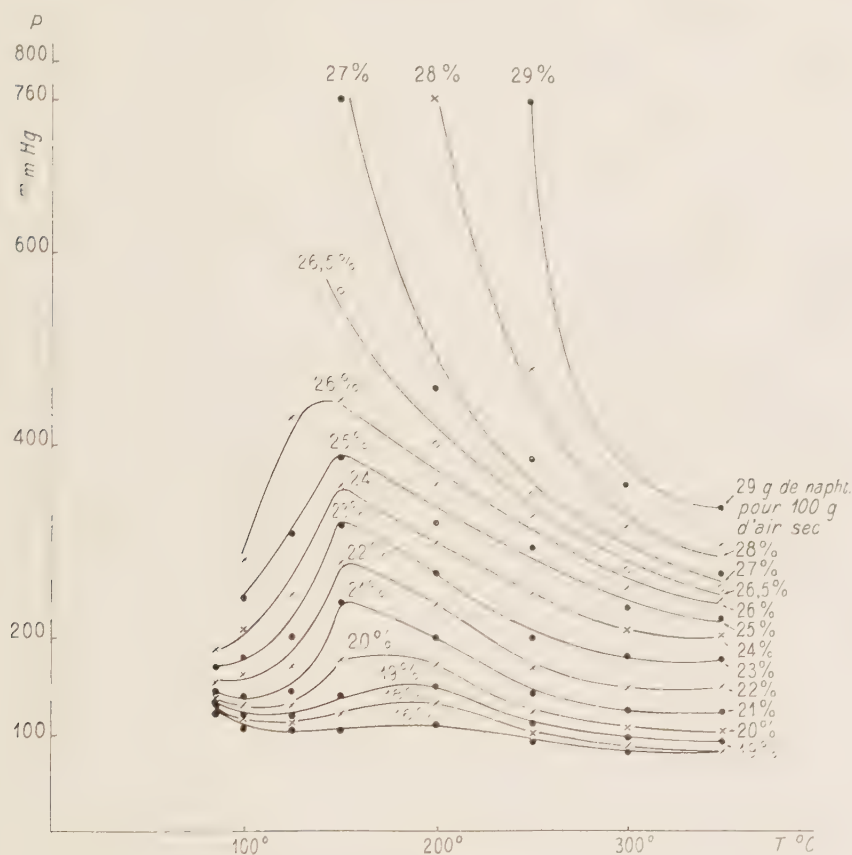


Fig. 24. — Naphtalène-air
Sections isoconcentrations du domaine d'inflammabilité à la limite supérieure

celles-ci, et au sujet duquel nous ne pouvons retenir que des hypothèses, mais en insistant sur le fait qu'il est plus logique d'appeler la courbe une limite de propagabilité qu'une limite d'inflammabilité.

La famille de sections isoconcentrations (*fig. 23*), à la limite inférieure, montre un abaissement régulier, très important aux faibles concentrations en combustible et peu marqué aux concentrations plus élevées, de la pression limite d'inflammabilité quand la température s'élève. Nous constatons que cette pression limite tend vers une valeur constante quand la température devient suffisamment haute.

Pour les mélanges très riches en combustible, cette même série de sections est représentée sur le diagramme (*fig. 24*), et nous notons l'abaissement très régulier de la pression aux températures élevées et au voisinage de la limite supérieure. Aux températures moyennes, l'évolution anormale du domaine est traduite cette fois par un maximum des courbes. Ce phénomène s'observe depuis une concentration de 26 g de naphthalène pour 100 g d'air sec, pour devenir insignifiant à 18 g et disparaître à 16 g, comme nous le reconnaissons sur la courbe à 16 % du diagramme (*fig. 24*). Ce maximum évolue évidemment dans les mêmes limites de températures que le minimum des courbes isobares. La variation de la pression limite devient en tout cas insignifiante dans le domaine des faibles excès de combustible.

Si nous représentons à présent le domaine complet d'inflammabilité dans l'espace, il est facile de voir que nos accidents traduits par le chevauchement des sections



Fig. 25

isothermes, les maxima et minima sur les isoconcentrations et isobares entre 150 et 180° C, et de la pression critique à 400 mm de mercure pour les mélanges avec gros excès de combustible, déterminent une sorte de bosse rentrante sur la surface qui délimite ce domaine. La *figure 25* représente des photographies de ce domaine que nous avons construit par assemblage des diverses sections isothermes découpées dans des planches en bois, rabotées de telle façon que leur épaisseur soit à l'échelle des températures.

Pour terminer ce chapitre, et avant d'en entreprendre l'interprétation théorique, il y aurait peut-être lieu de faire encore quelques réflexions : nous avons fait varier la température initiale des gaz et déterminé, pour chaque concentration, la pression limite d'inflammabilité; tous les points sont donc le résultat d'une mesure que nous avons effectuée toujours de la même façon. Une pression mesurée à 100° C et une autre à 350° C s'expriment par une même valeur. Mais, en réalité, la réaction se fait dans des conditions différentes car la densité moléculaire, dans les deux cas, n'est pas pareille. La question se pose donc, s'il ne serait pas légitime de rapporter toutes les pressions mesurées à une même

température. Mais, aux limites, où les courbes sont presque toujours verticales, cette transformation serait sans aucun effet. Les basses pressions seraient naturellement touchées, mais le sens de l'évolution des phénomènes serait indiscutablement conservé. D'un autre côté, il existe certainement d'autres effets en relation avec l'augmentation de la température initiale, d'agitation thermique par exemple, dont nous ne pourrions jamais connaître l'importance. Il nous semble donc inopportun de faire une transformation s'il doit subsister d'autres indéterminations, et nous préférons conserver les résultats tels que les fournissent nos mesures directes. L'on pourrait se poser également la question si, à mesure que la température initiale s'élève, une oxydation lente, ou un début d'une telle réaction, n'est pas capable d'exercer une influence sur nos résultats. Cette idée est parfaitement justifiée. En effet, une grande partie des hydrocarbures subissent, en pareille circonstance, une réaction lente non négligeable. Mais le naphthalène est une molécule très stable à la chaleur, et d'innombrables essais d'oxydation par l'air ont échoué sans le secours des catalyseurs. Même à des températures assez élevées [60], l'oxydation par l'air n'est pas induite [61]. Nous avons pu constater dans le cours d'expériences préliminaires qu'une proportion dosable, mais très faible d'oxygène, ne pouvait être fixée sur le naphthalène qu'au-dessus de 350° C.

CHAPITRE IV

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES EN RELATION AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DU CHAPITRE III

Nous savons que les diverses formules de la théorie thermique de la vitesse de propagation des flammes contiennent toutes un facteur de proportionnalité commun $\frac{\lambda}{c_p}$. Elles contiennent, par ailleurs, un facteur variable avec la température, et qui détermine la vitesse de propagation, c'est :

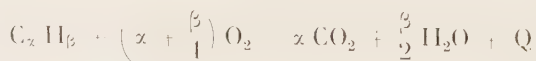
$$\frac{T_f - T_i}{T_i - T_0}.$$

Or, la théorie thermique veut que la vitesse s'annule à la limite d'inflammabilité et, inversement, la concentration en combustible, pour laquelle cette vitesse est nulle, est la limite d'inflammabilité. Mais le facteur qui rend v_f nul est $T_f - T_i$. Une augmentation de la température T_0 initiale des gaz aura pour effet de faire croître d'autant T_f . Le numérateur deviendra plus grand, tandis que le dénominateur diminuera. Le résultat sera que la fraction :

$$\frac{T_f - T_i}{T_i - T_0}$$

ira en augmentant avec T_0 , et la vitesse de propagation aussi. Donc les limites d'inflammabilité vont s'écarter, si la température initiale T_0 des gaz augmente. Nos résultats sont bien confirmés par les conclusions de la théorie thermique. Nous retrouvons le même accord dans la forme moderne de la théorie thermique telle que la présente BARTHOLOMÉ pour remettre celle-ci en valeur, et dont le succès, à la suite de son intégration mécanique, est parfait [26].

La réaction de combustion complète d'un hydrocarbure $C_\alpha H_\beta$ peut être exprimée par l'équation suivante :



$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{10}{8} \text{ pour } C_8H_{10}.$$

La proportion stoechiométrique est donc une concentration en hydrocarbure, si la combustion se produit dans l'air, égale à :

$$\sigma_s = \frac{1}{\left(\alpha + \frac{\beta}{4}\right) 4,76} = \frac{1}{57,12} = 1,75 \%,$$

en volumes pour 100 volumes d'air, ou :

$$\sigma_{s'} = \frac{1}{1 + \left(\alpha + \frac{\beta}{4}\right) 4,76} = \frac{1}{58,12} = 1,72 \%,$$

en volumes pour 100 volumes de mélange.

Comme nous venons d'exprimer pour des raisons de commodité et de précision nos concentrations en grammes de combustible pour 100 g d'air, nous allons calculer la proportion stoechiométrique en employant les mêmes unités :

$$\sigma_{1s} = \frac{M}{(\alpha + \beta) M_{O_2}}.$$

La combustion se faisant dans l'air, il faut tenir compte de la proportion de gaz inerte. Sachant que l'oxygène se trouve volumétriquement en concentration de 21 % dans l'air, et que sa densité est de 1,1053, sa concentration en masse devient 23,2 %. Alors :

$$\sigma_{1s} = \frac{M \cdot 100}{\left(\alpha + \frac{\beta}{4}\right) M_{O_2} \cdot 100} = \frac{23,2 M}{\left(\alpha + \frac{\beta}{4}\right) M_{O_2}} = \frac{23,2 \cdot 128}{12 \cdot 32} \approx \frac{1}{13} \approx 7,7 \%,$$

en grammes de naphthalène pour 100 g d'air.

Il est fait emploi, plus couramment, de la proportion de combustible exprimée en grammes pour 100 g de mélange. La quantité stoechiométrique devient alors :

$$\sigma_{1s'} = \frac{M \cdot 100}{\left(\alpha + \frac{\beta}{4}\right) M_{O_2} \cdot 100} = \frac{128 \cdot 100}{128 + \frac{12 \cdot 3200}{23,2}} \approx \frac{1}{14} \approx 7,1 \%;$$

exprimée sous cette forme, elle est identique au mélange défini par le rapport de la pression partielle d'un des constituants à la pression totale, dont il est le plus fréquemment fait usage.

Si, maintenant, nous reprenons les vues de BECHERT [13], [33] dans sa nouvelle théorie, nous nous souvenons, négligeant les influences de paroi et les effets de la limitation extérieure des gaz, qu'à la limite inférieure, dans le cas d'une combustion dans

l'air, la conductivité calorifique et la diffusion sont assurées principalement par ce constituant car c'est celui dont la concentration molaire excède de loin. La limite de la vitesse de propagation de la flamme, introduite par l'auteur, est donc déterminée par les effets de la conductibilité calorifique, la diffusion et autres phénomènes de cinétique gazeuse dans l'air et doit par conséquent être approximativement la même pour tous les hydrocarbures brûlant dans l'air. Il est d'ailleurs remarquable que ces vues rapprochent BECHERT de BARTHOLOMÉ, quand nous traitons spécialement le cas des flammes thermiques, en les distinguant des flammes très chaudes de radicaux. Ainsi sont bien remises en valeur les théories de Nusselt et, partant, de Mallard et Le Châtelier, avec les améliorations que nous avons exposées.

A cette limite approximative de la vitesse de propagation doit donc correspondre une limite bien nette ε_i de la concentration en combustible, et qui, de plus, doit être à peu près la même pour tous les hydrocarbures à une température déterminée. La quantité :

$$\varepsilon_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_s}$$

se trouve être égale à environ 0,5, quand la vitesse limite $\bar{u}$ de la théorie de Bechert s'approche de 1 cm/s. Effectivement, le calcul de $\bar{u}$, en partant de limites d'inflammabilité expérimentales, fournit des valeurs très voisines de 1. En faisant la revue de la littérature, nous constatons un fait, qui ne semble pas avoir été retenu spécialement jusqu'à présent : exprimées en fonction de la proportion stoechiométrique, donc par notre ε_i , les concentrations en combustible à la limite inférieure d'inflammabilité, sont expérimentalement et théoriquement égales à environ 0,55. La limite inférieure d'inflammabilité se situe donc aux environs de la concentration demi-stoechiométrique.

Dressons un tableau de nos résultats, en employant la concentration en parties de naphthalène pour cent parties de mélange, par conséquent nos σ_s :

TABLEAU I

T ° C	$\sigma_{li'}$ g/100	$\sigma_{ls'}$	ε_{li}	$\sigma_{i'}$ vol/100	$\sigma_{s'}$	ε_i
350	3,1	7,1	0,43	0,70	1,72	0,41
300	3,3	7,1	0,46	0,74	1,72	0,43
250	3,6	7,1	0,50	0,81	1,72	0,47
200	3,8	7,1	0,53	0,86	1,72	0,50
150	4,2	7,1	0,58	0,94	1,72	0,55
125	4,5	7,1	0,61	1,01	1,72	0,59
100	4,75	7,1	0,66	1,06	1,72	0,62
85	5,1	7,1	0,70	1,13	1,72	0,66

La petite différence sur la deuxième décimale des ε_i provient de ce que nous n'avons gardé que deux décimales dans le cours des calculs et de la conversion des concentrations.

Le tableau I et la courbe (*fig. 26*), qui représente ε_i en fonction de $T^{\circ}C$, montrent que nos résultats sont en accord parfaitement satisfaisant avec la théorie. Les valeurs de ε_i encadrent très bien celle de 0,55. Nous reviendrons sur leur variation quantitative plus loin.

D'autre part, si nous reprenons la formule de la vitesse de propagation de Bechert, et que nous allons écrire de la façon suivante :

$$(1) \quad v_f^2 = \frac{1 + \frac{1}{\tau_f} \sqrt{\frac{1}{b}}}{\frac{\tau_f}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4}{b}} \right)} e^{-\tau_f \cdot T_0^{*2}} \cdot \frac{1,8 \cdot 10^5 \lambda_0 \varphi \sqrt{\frac{2 \pi k}{m_{rel}}} \cdot N}{4,76} \cdot \frac{1 - \sigma_s}{Q' \sigma_s},$$

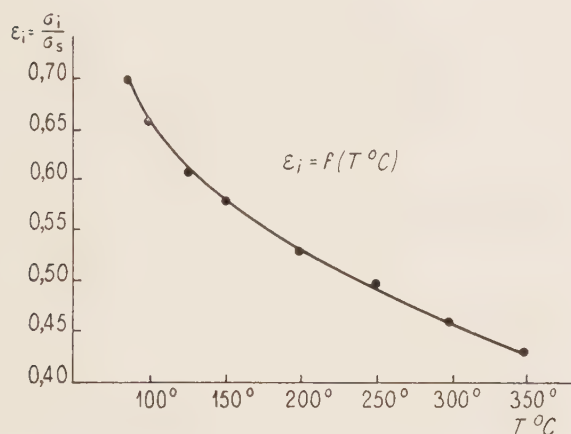


Fig. 26. — Naphtalène

nous pouvons introduire pour v_f^2 la vitesse limite dont nous avons parlé plus haut et appelée $\bar{u}$; celle-ci calculée par l'auteur étant :

$$\bar{u} = \frac{6,7 \cdot 10^{-2} T_0^{*3/2}}{p_0 r_0},$$

l'équation (1) devient :

$$(2) \quad \frac{1 + \frac{1}{\tau_f} \sqrt{\frac{1}{b}}}{\frac{\tau_f}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4}{b}} \right)} e^{-\tau_f \cdot T_0^{*2}} \cdot \frac{1,8 \cdot 10^5 \lambda_0 \varphi \sqrt{\frac{2 \pi k}{m_{rel}}} \cdot N}{4,76} \cdot \frac{1 - \sigma_s}{Q' \sigma_s} \approx \left(\frac{6,7 \cdot 10^{-2}}{p_0 r_0} \right)^2 T_0^{*3}.$$

Nous nous souvenons que r_0 mesure le volume critique enflammé. En prenant les logarithmes, cette équation devient, si nous employons en outre les valeurs numériques données par l'auteur, savoir :

$$\frac{1,8 \cdot 10^5 \lambda_0 \varphi \sqrt{\frac{2 \pi k}{m_{rel}}} \cdot N}{4,76} \approx 2,9 \cdot 10^{19} \text{ erg} \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right)^2.$$

et en calculant Q' en kilocalories par mole, tenant compte d'autre part de ce que :

$$\tau_f \approx \frac{75,5}{T_0^* \left(1 + \frac{a\varepsilon}{T_0^*} \right)},$$

$$(3) \quad \ln \left[\frac{1 + \frac{1}{\tau_f} \sqrt{\frac{1}{b}}}{\frac{\tau_f}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4}{b}} \right)} \cdot 1,55 \cdot 10^{11} \cdot \frac{1 - \sigma_s}{Q' \sigma_s} \cdot \frac{(p_0 r_0)^2}{T_0^*} \right] \approx \tau_f \approx \frac{75,5}{T_0^* \left(1 + \frac{a\varepsilon}{T_0^*} \right)},$$

à p_0 , r_0 et T_0^* constants, ε reste donc très insensible à la nature du combustible, à condition que a possède cette propriété; or, ceci a été également démontré par BECHERT.

Cette équation est encore applicable au cas de l'inflammation par étincelle électrique. Dans sa théorie électrique de l'inflammation, BECHERT identifie la grandeur r_0 mesurant le volume critique enflammé, en ordre de grandeur, avec la longueur l de l'étincelle, et qui se confond avec la distance d'éclatement des électrodes R , correspondant à un potentiel déterminé. Cette distance R a été calculée en utilisant des données numériques de BETHE [34] et donnée par une formule approchée :

$$R = \frac{V^2}{\ln \left(\frac{V}{17,5} \right)} \cdot \frac{T_0^*}{p_0} \cdot 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ (cm)}.$$

En substituant cette valeur à r_0 dans l'équation qui définit $\bar{u}$, celle-ci devient :

$$\bar{u} \approx \frac{6 \cdot 10^6 \sqrt{T_0^*} \ln \frac{V}{17,5}}{V^2},$$

où V est exprimé en volts.

Si maintenant nous introduisons cette valeur dans (3), la condition à la limite d'inflammabilité s'écrit :

$$(4) \quad \ln \left[\frac{1 + \frac{1}{\tau_f} \sqrt{\frac{4}{b}}}{\frac{\tau_f}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4}{b}} \right)} \cdot 1,9 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1 - \sigma_s}{Q' \sigma_s} \cdot \frac{T_0^* V^4}{\left(\ln \frac{V}{17,5} \right)^2} \right] \approx \tau_f \approx \frac{75,5}{T_0^* \left(1 + \frac{a\varepsilon}{T_0^*} \right)},$$

V en volts et Q' en kilocalories par mole.

Pour une tension V déterminée, et nous avons bien indiqué que nous considérons les grandeurs électriques comme une constante caractéristique de l'appareil, il existe, à cause des deux significations de b et ε , deux valeurs de ε qui peuvent satisfaire (4). Ce sont les concentrations en combustible aux limites inférieure et supérieure d'inflammabilité.

Reprenons à présent l'équation (1). Nous nous apercevons que le facteur le plus rapidement variable est $e^{-\tau_f}$, tous les autres, en effet, varient très peu ou demeurent sensiblement constants dans la limite des températures T_0 des gaz frais qui entrent pratiquement en ligne de compte. Une augmentation de T_0^* , donc de la température initiale, car $T_0^* = \frac{T_0}{300}$, entraîne une variation dans le même sens de τ_f . Si la température des gaz frais passe de T_{01} à $T_{02} > T_{01}$, l'équation donnant les deux limites d'inflammabilité est de la forme :

$$\frac{E}{2kT_f} = \ln(CT_0^*),$$

C est une grandeur peu variable.

Posons $\frac{E}{2k \cdot 300} = E'$, et alors nous avons :

$$T_{f2}^* - T_{f1}^* - \frac{E' (\ln T_{01}^* - \ln T_{02}^*)}{\ln(CT_{01}^*) \cdot \ln(CT_{02}^*)} < 0.$$

D'autre part $T_f^* - T_0^*$ est de la forme $T_f^* - T_0^* = a \varepsilon$; par conséquent :

$$a (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) = T_{f2}^* - T_{f1}^* - (T_{02}^* - T_{01}^*) < 0;$$

ceci signifie $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$ si $T_{02} > T_{01}$. Donc, qualitativement, la limite inférieure se déplace vers les plus faibles concentrations quand la température initiale des gaz s'élève, résultat qui est traduit par la forme même de l'équation (1). Un raisonnement similaire est applicable à la limite supérieure, en employant pour b la valeur :

$$b = b_2 = \frac{1 - \delta}{\sigma_s} \cdot \frac{a}{T_0^*} \cdot \frac{1}{1 + \frac{a \delta}{T_0^*}},$$

avec :

$$\delta = \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma_s} = \frac{1 - \varepsilon \sigma_s}{1 - \sigma_s}.$$

Mais le raisonnement ne peut constituer qu'une approximation très grossière, car nous devons nous souvenir qu'il postule expressément la prédominance des propriétés thermiques de l'air. Il est vrai que, même à la limite supérieure, le nombre des molécules d'air est encore très grand vis-à-vis du nombre des molécules de combustible, mais les propriétés du mélange s'éloignent considérablement de celles de l'air. Donc, d'après BECHERT, à la limite supérieure, c'est :

$$\delta_{\text{sup}} = \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma_s}$$

qui doit avoir une valeur sensiblement constante. Effectivement, l'on constate que $\delta_{\text{sup}} \approx 0,94$ pour un nombre de composés suffisant. Faisons le bilan de nos résultats

expérimentaux, en gardant les notations et les concentrations comme nous les avons employées dans le tableau I :

TABLEAU II

T °C	σ_1 g/100	$\sigma_{1s'}$	δ_{sup}	$\sigma_{1'}$ vol/100	$\sigma_{s'}$	δ_{sup}
350	24	7,1	0,82	6,84	1,72	0,95
300	23	7,1	0,83	6,42	1,72	0,95
250	20,4	7,1	0,836	6,15	1,72	0,95
200	21,7	7,1	0,843	5,96	1,72	0,95
150	21,1	7,1	0,85	5,74	1,72	0,96
125	20,7	7,1	0,855	5,61	1,72	0,96

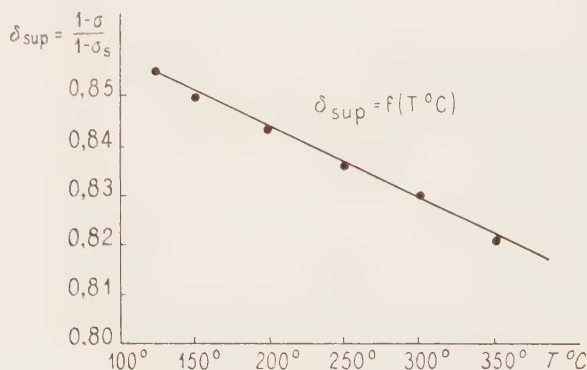


Fig. 27. — Naphtalène

Les résultats de ce tableau sont traduits sur le diagramme (*fig. 27*).

Nous observons que malheureusement nous trouvons deux séries de valeurs de δ_{sup} selon que les concentrations sont exprimées en masses ou en volumes pour 100. Ceci provient de ce qu'elles s'expriment par des fractions nettement différentes en valeur absolue dans les deux cas, car la densité de vapeur du naphtalène est considérable.

Nous présentons le δ_{sup} déduit des mesures de concentrations en masses, parce que c'est tel que nous le fournissent nos résultats et, d'autre part, le δ_{sup} déduit des concentrations converties en volumes pour 100, pour faire le raccord avec la théorie. L'ordre de grandeur des deux δ_{sup} est le même, mais le premier, celui que nous tirons directement de nos expériences, met plus nettement en évidence le sens de la variation en fonction de la température, parce que les valeurs des δ_{sup} en masses se différencient beaucoup mieux que celles converties en volumes, dont l'avantage que nous fournissent nos concentrations massiques.

Nous avons effectué la conversion en concentrations volumétriques, parce que les résultats qui rentrent dans la théorie sont ainsi exprimés, et les constantes calculées sur cette base. Le δ_{sup} a ainsi été calculé pour une dizaine de composés organiques à

partir de leur limite supérieure d'inflammabilité, mesurée par le rapport de la pression partielle de combustible à la pression totale, et la plupart d'entre eux fournissent des valeurs de δ_{sup} comprises entre 0,85 et 0,96. Pour mémoire, nous en citerons quelques-unes :

- benzène 0,96;
- toluène 0,96;
- o-xylène 0,96;
- hydrocarbures aliphatiques... 0,94 à 0,96 du méthane à l'heptane;
- hydrocarbures cycliques 0,94.

Nous trouvons pour le naphtalène 0,96 aux faibles températures et 0,95 aux températures plus élevées. Nous rangeons donc le naphtalène parmi les composés qui vérifient la théorie. Il nous semble d'ailleurs très logique que le naphtalène fournisse des conclusions théoriques identiques à celles que nous connaissons au benzène. La molécule de naphtalène est formée approximativement de deux noyaux benzéniques. Les valeurs numériques dont nous nous servons se retrouvent sensiblement toujours dans le rapport de 1 à 2, ce qui doit bien mener à une valeur finale égale des δ_{sup} .

Seulement, la variation du δ_{sup} exprimé en fonction de la concentration volumétrique est beaucoup plus faible. Le déplacement de la limite supérieure d'inflammabilité est mis mieux en évidence par l'emploi pour son calcul des concentrations massiques. Pour ce qui concerne cette variation de la limite supérieure avec la température initiale des gaz, bien que les points ne s'alignent pas particulièrement bien, nous retrouvons le sens de notre déplacement expérimental. L'augmentation de la température a pour effet une diminution de δ_{sup} correspondant bien à un déplacement vers les plus fortes concentrations en combustible. Par ailleurs, la valeur de δ_{sup} nous est inaccessible à la température ambiante. Mais comme elle varie tellement peu, cela n'enlève rien à la validité de nos conclusions.

Par contre, la théorie est absolument impuissante à expliquer les phénomènes particuliers que nous observons à la limite supérieure aux basses pressions. La réaction de combustion, de toute façon, s'écarte considérablement de la réaction globale telle qu'elle est schématisée. Remplacer σ à la limite supérieure par :

$$\delta = \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma_s}$$

revient à postuler que c'est l'oxygène qui est entièrement consommé par la réaction de combustion. Cette schématisation de la réaction globale est bien trop simpliste.

La variation théorique quantitative de la limite inférieure avec la température.

L'équation (4) permet donc, en principe, de calculer ε_i dont se déduit immédiatement la limite inférieure d'inflammabilité, car $\sigma_i = \varepsilon \sigma_s$. En introduisant pour b la valeur b_2 , dans laquelle rentre $\delta_{\text{sup}} = \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma_s}$, le calcul fournit celle de δ_{sup} , d'où la concentration en combustible à la limite supérieure. Il faut, pour cela, que soient connues

les grandeurs électriques, car l'un des facteurs du premier terme de l'équation (4) contient la tension en volts. Nous ne connaissons pas les caractéristiques électriques exactes de notre train d'étincelles, mais nous avons indiqué qu'elles sont maintenues constantes au moins dans la mesure où les influences extérieures le permettent. Nous ne pourrions par conséquent pas faire le calcul absolu de ε_i et de δ_{sup} . Mais il nous reste une ressource : en partant d'une valeur expérimentale, à une température T_0 , il est possible de calculer la variation de ε_i , c'est-à-dire ε_i' pour une température T_1 , par exemple, différente de T_0 . Auparavant, nous trouvons encore, dans le second membre de (4), un facteur a au dénominateur. C'est :

$$a = \frac{Q' \sigma_s}{M_0 \bar{c}_p \cdot 300}.$$

Comme il a été constaté sur un nombre suffisant d'exemples, a est une constante, et sa valeur se situe entre 6,5 et 9; elle ne dépend que très peu de la nature du composé, car $Q' \sigma_s$ possède cette qualité. Q' est la chaleur de combustion molaire, M_0 la masse moléculaire du mélange des gaz frais, $\bar{c}_p$ une valeur moyenne de la chaleur spécifique à pression constante du mélange entre les températures T_0 et T_f . Pour $M_0 \cdot \bar{c}_p$ on peut prendre la valeur approchée de $30 \cdot 0,33 \approx 10 \text{ cal/}^\circ$. Q' peut être calculé, en employant, d'après les indications de JOST [62] et JUSTI [63], les valeurs suivantes des énergies de liaison en kilocalories par mole :

$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$	102,6;
$\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$	117,35;
$\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O}$	160 ? 202 ?
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2 \text{O}_2$	133,51;
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$	57,11;
$\text{C}_{\text{ar}} - \text{H} \rightarrow \text{C} + \text{H}$	102;
$\text{C}_{\text{ar}} - \text{C}_{\text{ar}} \rightarrow \text{C} + \text{C}$	96;
$\text{C} = \text{C} \rightarrow \text{C} + \text{C}$	125.

Pour la valeur incertaine de la liaison CO nous prendrons la moyenne de 188 kilocalories.

Notons que, dans tous les cas, a ne peut être une constante que si σ_s est exprimé en volumes pour 100, sinon il intervient la densité de vapeur du composé, la valeur de a ne possède plus le caractère d'une constante telle qu'elle est définie pour les besoins de la théorie, et ne se place pas non plus spécialement dans l'intervalle de 6,5 à 9, tout en restant une grandeur caractéristique du combustible en question. C'est une des raisons pour lesquelles, afin de demeurer rigoureux, nous avons effectué la conversion des concentrations, et enregistré dans les tableaux ces concentrations de deux façons qui, tout en étant équivalentes et donnant bien des valeurs sensiblement égales de ε_i , ne fournissent pas des σ_s égaux en valeur absolue. Nous avons reconnu que ce point de vue est surtout justifié à la limite supérieure.

Le calcul donne pour Q' la valeur très correcte de 1 250 kilocalories par mole. Alors :

$$a = \frac{Q' \sigma_s}{M_0 c_p \cdot 300} = 7,18$$

et tombe bien dans les limites attendues et requises pour concorder avec la théorie. Le naphthalène, par conséquent, se range parfaitement parmi le grand nombre de combustibles étudiés jusqu'à présent, et dont la plupart vérifient la théorie de Bechert spécialement bien à la limite inférieure d'inflammabilité.

A présent nous possédons tous les éléments nécessaires au calcul, et nous allons chercher la valeur théorique de ε_i à 350° C, en partant de la valeur $\varepsilon_i = 0,66$ à 100° C, pour voir quel accord nous trouvons effectivement entre la théorie et nos expériences. Pour effectuer ce calcul, nous procéderons de la façon suivante : par soustraction de deux équations (4) qui contiennent l'une $\varepsilon_i = 0,66$ et $T_{01}^* = \frac{373}{300}$, et l'autre l'inconnue $\varepsilon_{i'}$ et $T_{02}^* = \frac{623}{300}$, nous formons le logarithme du rapport des termes entre crochets du membre de gauche. Ainsi, les grandeurs électriques étant constantes, nous éliminons les termes qui contiennent la tension V . Il disparaît également les autres termes constants. En opérant ensuite par approximations successives, après substitution des valeurs de b , τ_f , et a dans l'équation qui en résulte, nous trouvons finalement $\varepsilon_{i'} = 0,50$. Notre valeur expérimentale étant $\varepsilon_{i'} = 0,43$ ou 0,41, nous devons reconnaître que l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant.

La théorie prévoit quantitativement la variation de la limite inférieure d'inflammabilité que nous trouvons expérimentalement en fonction de la température. Sur ce point, elle a été contrôlée jusqu'à présent par BECHERT lui-même uniquement avec les seuls résultats d'ensemble connus pour le méthane ([56], [36]), savoir : $\varepsilon_i = 0,66$ à 17° C et $\varepsilon_{i'}$ mesuré à 400° C est égal à 0,50. Le calcul fournit $\varepsilon_{i'} = 0,41$ au lieu de 0,50.

Nous ne ferons pas l'étude quantitative pour la limite supérieure, car la variation de δ_{sup} nous semble trop faible pour que nous puissions nous faire une idée très exacte sur le résultat du calcul. Par ailleurs, nous nous souvenons que l'accord qu'il serait possible d'attendre serait uniquement qualitatif. La schématisation des phénomènes, sans nul doute, est trop exagérée à la limite supérieure. Or, nos résultats mettent clairement en évidence cet accord qualitatif par le sens de leur variation expérimentale qui est celui prévu par la théorie.

La théorie que nous venons d'employer promet des résultats plus rigoureux pour le jour où l'on connaîtra davantage de résultats expérimentaux, et notamment des valeurs plus précises de l'énergie d'activation E . Nous avons adopté pour celle-ci $E = 45$ kilocalories, qui est une grandeur raisonnable, mais la valeur exacte n'a pas encore été mesurée.

CHAPITRE V

L'INFLAMMATION DES MÉLANGES
DE VAPEURS D'ANHYDRIDE PHTALIQUE ET D'AIR

Produit employé.

Nous avons à notre disposition de l'anhydride phtalique purifié par distillation sous pression réduite. Le spectre d'absorption infra-rouge ne contient que les bandes de l'anhydride pur, et une très faible bande OH vers 3μ qu'il faut attribuer à une trace d'acide phtalique. On sait que l'anhydride phtalique le plus pur est presque toujours accompagné d'une trace d'acide, mais celle-ci n'est nullement gênante. En effet, l'acide phtalique se décompose quand il est chauffé pour donner de l'anhydride. La façon dont nous procédons pour constituer nos mélanges élimine donc automatiquement cette trace d'impureté. Par ailleurs, l'analyse d'un échantillon a donné le résultat suivant, confirmé :

— carbone.....	64,65
— hydrogène	2,72
— oxygène	32,62
	99,99

Les résultats.

JONES et ZABETAKIS [57], par la même méthode que JONES a employée en collaboration avec SCOTT pour le naphthalène, et dans le même ordre d'idées, trouvent que les proportions de vapeur d'anhydride phtalique dans l'air, à la pression atmosphérique, susceptibles d'être inflammables, correspondent aux tensions de vapeur comprises entre 139 et 193° C. Avec les valeurs relevées à ces températures sur la *figure 8* [58], ils appellent limite inférieure d'inflammabilité la concentration $\frac{12,5 \cdot 100}{734} = 1,7\%$ en volumes. Par analogie, ils désignent, sous le nom de limite supérieure, la concentration $\frac{76 \cdot 100}{734} = 10,4\%$ en volumes. Ces résultats, malgré l'absence de tout caractère théorique, sont bien précieux, car ce sont encore, comme pour le naphthalène, les seules données numériques qui existent à l'heure actuelle.

Nous conserverons notre mode d'expression des concentrations, en grammes d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec. Si nous transcrivons les résultats de JONES et ZABETAKIS, nous trouvons, la densité de vapeur de l'anhydride phtalique étant :

$$d = \frac{M}{28,98} = \frac{148}{29} = 5,1 :$$

- limite inférieure : environ 8,7 g pour 100 g d'air;
- limite supérieure : environ 59,2 g pour 100 g d'air.

Ces valeurs sont passibles des mêmes observations que nous avons faites au sujet du naphthalène. Il saute aux yeux combien le domaine est plus étendu vers les fortes concentrations.

Description du domaine d'inflammabilité étudié.

Pour l'étude expérimentale, nous gardons les mêmes caractéristiques du tube de combustion, et des grandeurs électriques.

Nous allons encore présenter nos résultats en commençant par la description des sections isothermes du domaine d'inflammabilité. Celles-ci sont obtenues en prenant les précautions que nous avons décrites au début du chapitre III.

Le diagramme (*fig. 28*) représente l'isotherme à la température de 450° C.

Limite inférieure : 4,1 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec.

L'allure de la courbe est tout à fait classique. Malheureusement, à cette température, la limite supérieure est tellement haute qu'elle nous est inaccessible. En effet, il ne nous est pas possible de réaliser les mélanges nécessaires, et si nous nous souvenons de la description de l'appareil, il devient immédiatement évident pour quelles raisons. Dans le thermostat T₁ à air, la réserve secondaire A et toute la batterie de robinets se trouvent à des températures pouvant atteindre 200° C. Cette température pourrait facilement être dépassée. Mais les robinets sont graissés avec une pâte de silicone graphitée. Celle-ci peut bien supporter une température supérieure à 200° C, sans que sa tension de vapeur devienne gênante. Mais dès que l'on dépasse cette température, cette graisse flue très rapidement et le film entre les deux surfaces rodées, malgré la présence du graphite, devient extrêmement mince et finit par empêcher le fonctionnement des robinets, qui se trouvent presque à sec. Ceux-ci, manœuvrés à une fréquence exceptionnelle, sont de la sorte mis en danger, bien que leur construction spéciale ait permis d'obtenir des résultats excellents. Nous avons donc jugé prudent de ne pas porter la température du thermostat T au-dessus de 200° C. La concentration maximum en anhydride phtalique qu'il nous est alors possible d'atteindre se trouve aux environs de 60 g pour 100 g d'air.

En partant de la limite inférieure, il se propage d'abord lentement et péniblement une flamme bleue très pâle, même difficilement perceptible, nettement plus pâle que les flammes de naphthalène. Mais sa vitesse croît très rapidement, et pour peu que la concentration s'éloigne de la limite d'inflammabilité, la flamme prend une vitesse appréciable

et devient claire. Dès que cette concentration atteint les environs du mélange stoechiométrique, elle est tellement rapide que les expériences aux pressions voisines de 760 mm de mercure, et jusqu'aux environs de 550 mm, ne sont plus possibles dans un tube fermé par rodage qui est inévitablement brisé. Ici encore, nous avons pu réussir de façon satisfaisante avec notre tube spécial. La pression développée par la combustion a pourtant été suffisante dans certains cas pour chasser la clé du robinet de fermeture. Jamais, nous

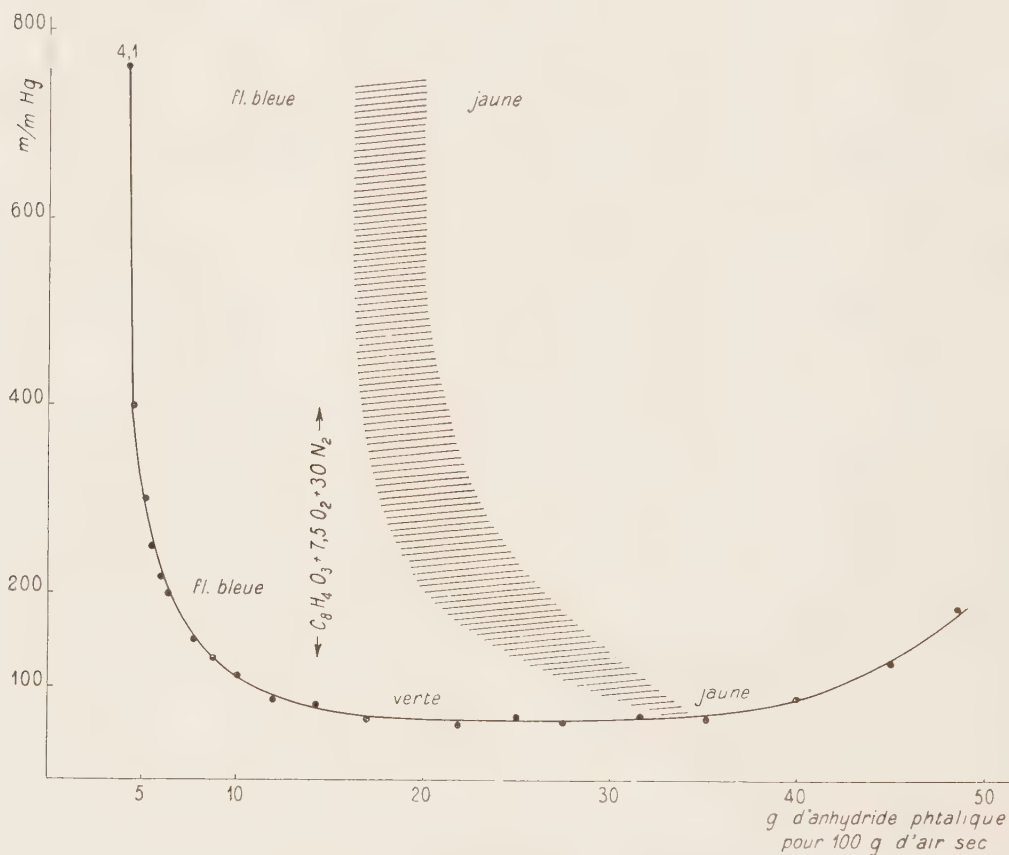
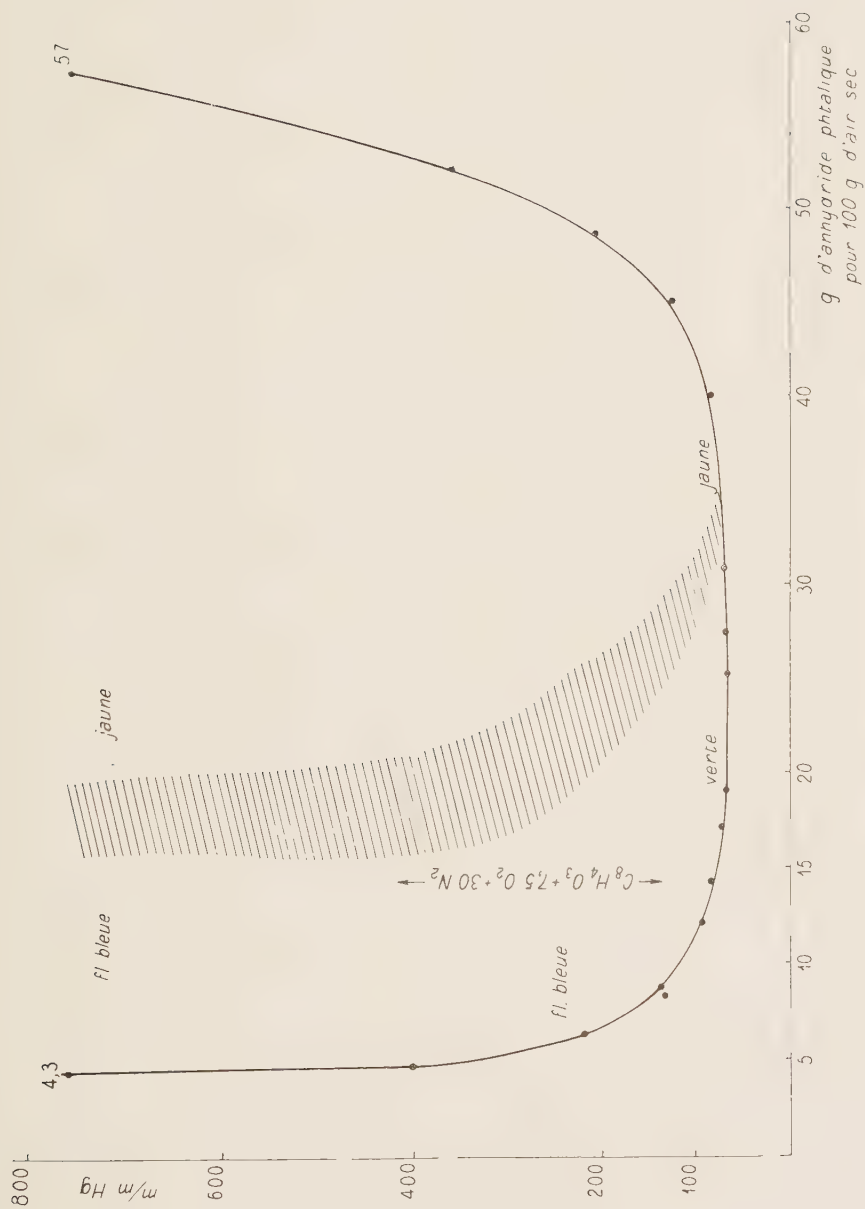


Fig. 28. — Anhydride phthalique-air (isotherme à 450° C)

n'avions observé, dans le domaine des flammes bleues, des explosions violentes du naphthalène. Dès que la couleur jaune apparaît dans la flamme, et jusqu'aux environs de 25 %, celle-ci est tellement lumineuse qu'elle éblouit l'œil, et sa propagation, extrêmement rapide, est impossible à suivre. Il faut donc reconnaître, pour faire une comparaison qualitative immédiate, que la combustion de l'anhydride phthalique est beaucoup plus violente que celle du naphthalène. Nous n'observons pas de flammes vertes aux pressions élevées. Il est vrai que la teinte bleue évolue un peu quand la concentration augmente et, aux environs de la proportion stoechiométrique, elle prend une teinte bleue très faiblement verdâtre, mais qui garde nettement son ton bleu, et se différencie incontestablement du vert. La couleur verte n'apparaît qu'aux très basses pressions et jusqu'à la pression limite. Au delà de la proportion stoechiométrique, une trace de jaune accompagne la flamme bleue et devient de plus en plus importante, puis nous passons dans le

Fig. 29. — Anhydride phthalique-air (isotherme à 100°C .)

domaine des flammes jaunes, qui deviennent rouge sombre, fuligineuses et très lentes pour les forts excès en combustible. Nous avons reporté en hachurés sur le diagramme les limites grossières, telles qu'elles peuvent être saisies expérimentalement, de la zone de transition entre flammes bleues et jaunes; elle est nettement plus large que celle du naphthalène. Les dépôts de noir de fumée sont importants dès que la flamme prend la teinte rouge et devient sombre, lente. Les très gros excès d'anhydride phtalique semblent déposer des quantités considérables de goudrons, la paroi intérieure du tube est recouverte d'une véritable croûte.

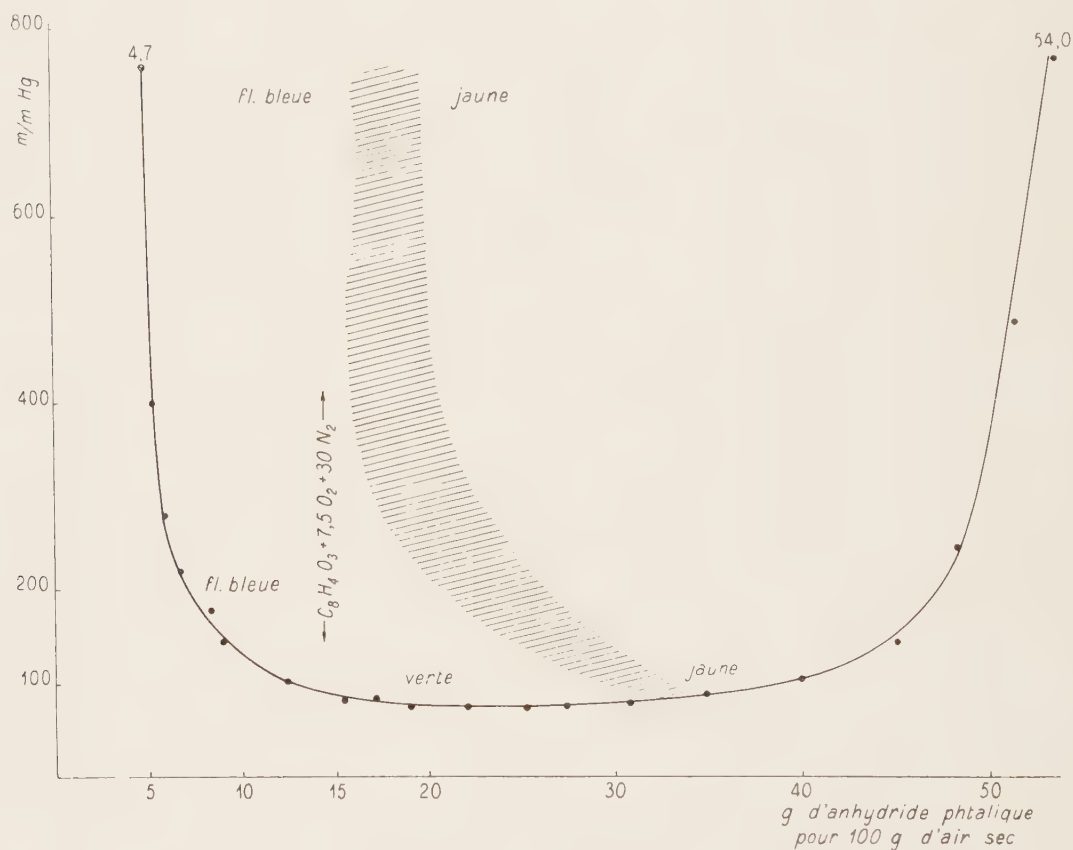


Fig. 30. — Anhydride phtalique-air (isotherme à 350° C)

La pression critique d'inflammation est d'environ 68 mm de mercure, et se trouve dans les limites de concentrations qui donnent, aux pressions élevées, les flammes les plus violentes.

Sur le diagramme (fig. 29) nous reproduisons l'allure de la section isotherme à 400° C. La limite supérieure se trouve cette fois à une concentration en anhydride phtalique qu'il nous est possible, avec quelques précautions, de réaliser :

- limite inférieure : 4,3 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec;
- limite supérieure : 57,0 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec.

La pression critique se place à 70 mm de mercure. Elle se situe exactement comme à 450° C. La description est semblable à la précédente, sauf que nous pouvons tracer la limite supérieure. Cependant les mesures sont pénibles et très délicates. Il semble que les phénomènes de paroi soient particulièrement marqués. En effet, dès que la concentration atteint 40 g, après un dégazage prolongé du tube, il est d'abord impossible d'enflammer le mélange. Il faut préparer le tube par une flamme. Celle-ci finit en général par se produire après plusieurs essais à des pressions différentes. A partir de ce moment, il est possible de parcourir toute l'échelle des pressions, en ayant soin, toutefois, de les faire

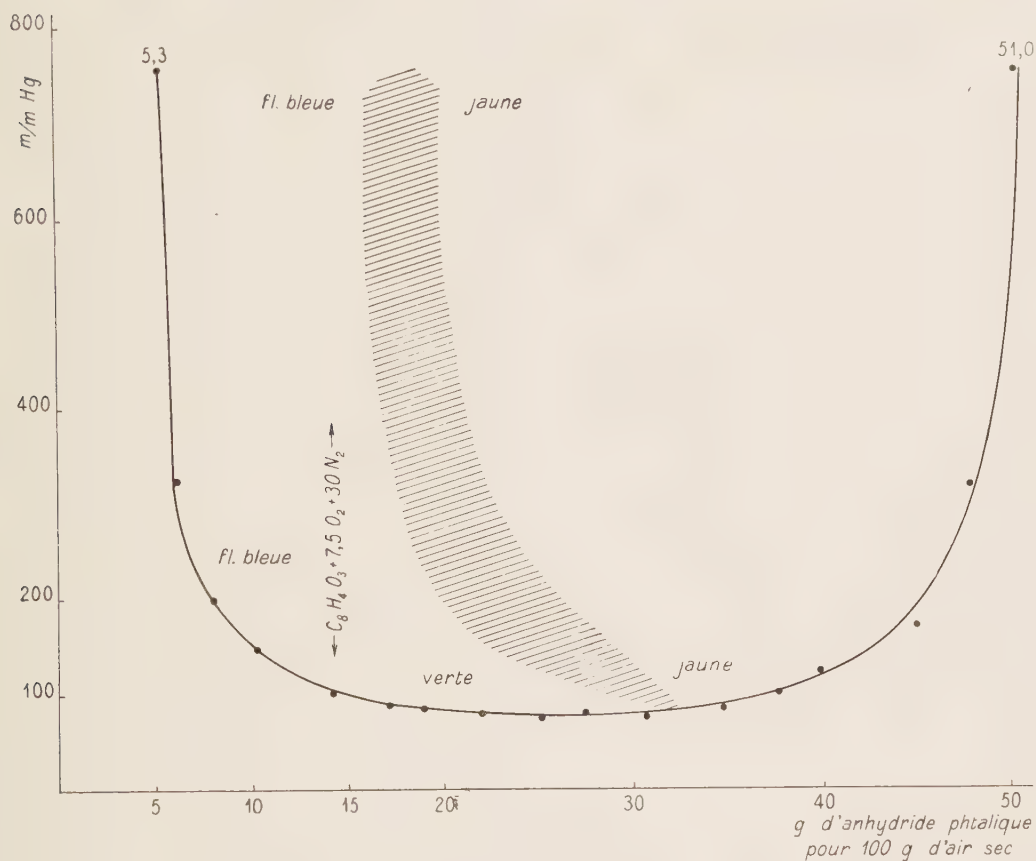


Fig. 31. — Anhydride phtalique-air (isotherme à 300° C)

varier par petites valeurs. Il arrive couramment qu'en diminuant la pression trop rapidement, la propagation ne se produise plus. Si alors l'expérience est reprise en partant d'une pression à laquelle il y a propagation totale, en diminuant celle-ci par fractions de quelques millimètres, l'on atteint une pression limite de propagabilité souvent bien plus basse. La détermination correcte des points à la limite supérieure est donc très laborieuse, longue, et demande des soins tout à fait particuliers. Nous n'avons retenu que les valeurs qui ont pu être obtenues après plusieurs séries de manipulations et toutes précautions requises. Pour tout le reste, cette isotherme est semblable à la précédente. La distribution des couleurs de la flamme est identique et la transition du bleu au jaune également.

La pression critique qui se situe à 70 mm de mercure est donc, aux erreurs expérimentales près, sensiblement la même qu'à 450° C.

A 350° C, nous retrouvons des résultats similaires, comme le montre le diagramme (fig. 30). Les valeurs numériques sont les suivantes :

- limite inférieure : 4,7 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec;
- limite supérieure : 54,0 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec;
- pression critique : 75 mm de mercure. Celle-ci commence donc à se dégager de façon plus nette.

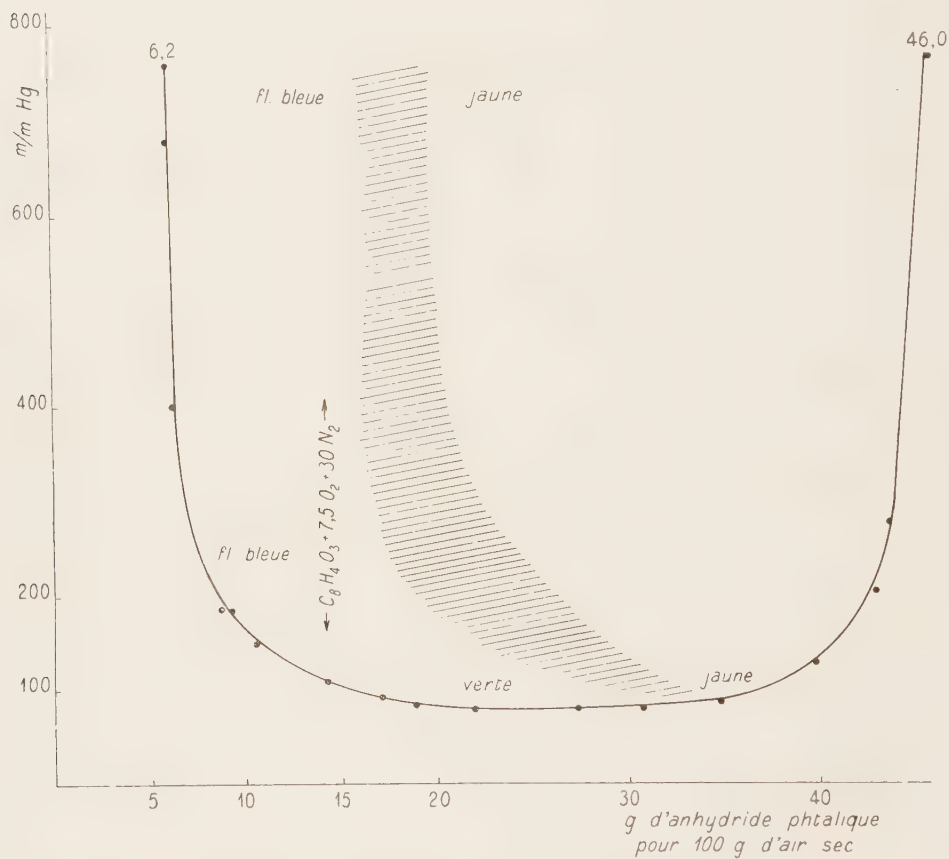


Fig. 32. — Anhydride phtalique-air (isotherme à 250° C)

A 300° C, nous trouvons sur le diagramme (fig. 31) les valeurs :

- limite inférieure : 5,3 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec;
- limite supérieure : 51,0 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec;
- pression critique : 80 mm de mercure.

L'aspect des flammes reste le même, et nous observons en particulier de nouveau que la transition du bleu au jaune se produit toujours dans de pareilles limites de

concentrations. La variation de la température initiale ne semble donc pas avoir, qualitativement, une importance marquée sur les divers mécanismes de la combustion à travers le domaine.

Le diagramme (fig. 32) représente la section isotherme du domaine d'inflammabilité à 250° C. Sa description reste semblable, aux limites près qui sont :

- limite inférieure : 6,2 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec;
- limite supérieure : 46,0 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec;
- pression critique : 80 mm de mercure.

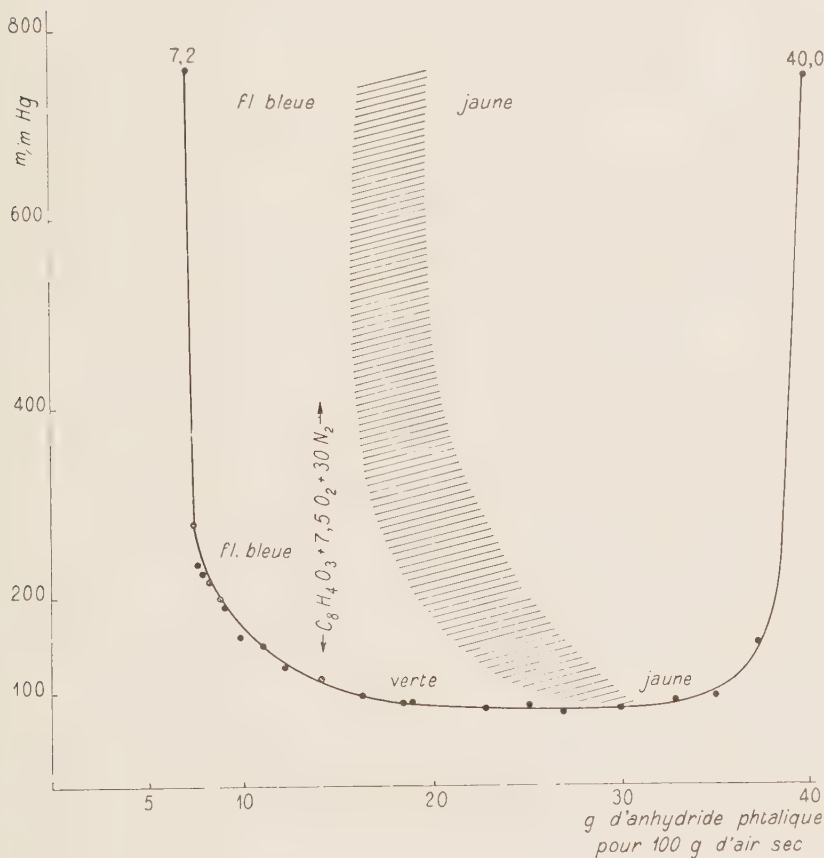


Fig. 33. — Anhydride phtalique-air (isotherme à 200° C)

A 200° C, le domaine continue à se rétrécir, alors que la pression critique semble vouloir se fixer aux environs de 80 mm de mercure. Les concentrations deviennent :

- limite inférieure : 7,2 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec;
- limite supérieure : 40,0 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec.

Si la température tombe au-dessous de 200° C, les mêmes remarques que pour le naphthalène s'imposent quant à la limite supérieure. Nous ne pouvons plus physiquement

réaliser toutes les concentrations. Nous allons, par conséquent, procéder de la même façon et calculer la pression à laquelle, pour une température donnée, un mélange défini peut subsister sans qu'il y ait de danger d'apparition d'une phase condensée. Nous retiendrons également la pression mesurée expérimentalement à laquelle il y a propagation totale de la flamme.

C'est ainsi qu'à 175° C, nous parvenons encore à des pressions assez élevées; il y a pratiquement encore propagation totale à 760 mm de mercure. A cette température, la

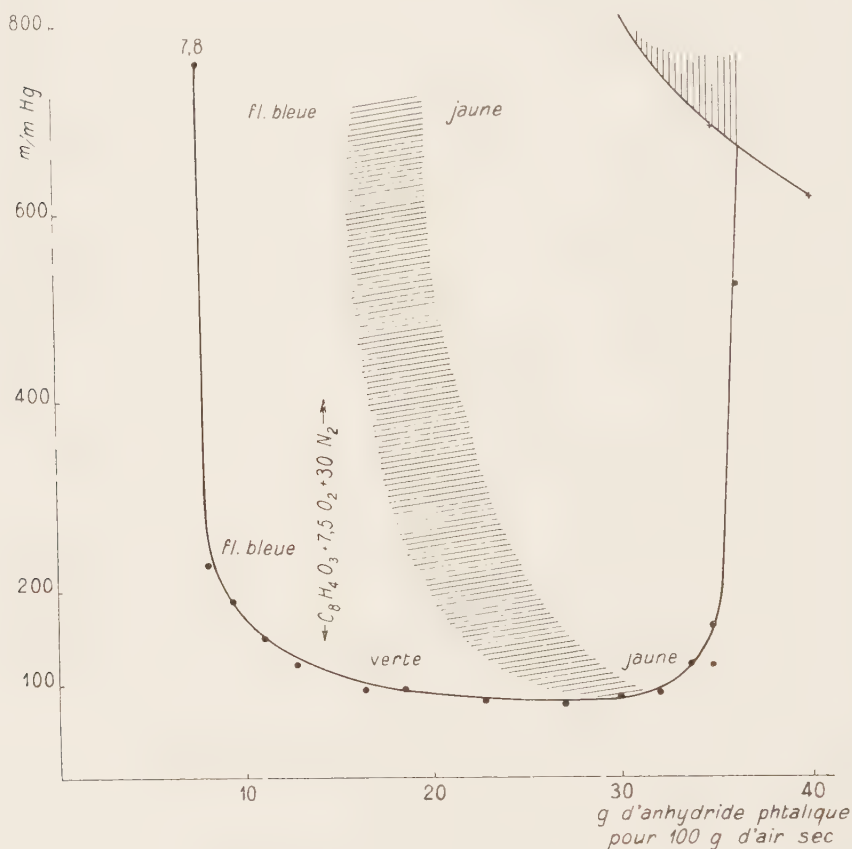


Fig. 31. — Anhydride phtalique-air (isotherme à 175° C)

concentration de la phase condensée est encore peu importante à la pression atmosphérique, et elle n'exerce aucun effet inhibiteur. Cependant, il n'est plus logique de parler d'une limite supérieure d'inflammabilité à la pression atmosphérique.

La limite inférieure se déplace jusqu'à 7,8 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec, et la pression critique demeure invariablement à 80 mm de mercure. La description des phénomènes à l'intérieur du domaine est inchangée.

A 150° C, notre raisonnement sur la limite supérieure trouve son entière justification. La limite de propagabilité, telle qu'il est possible de la retenir expérimentalement,

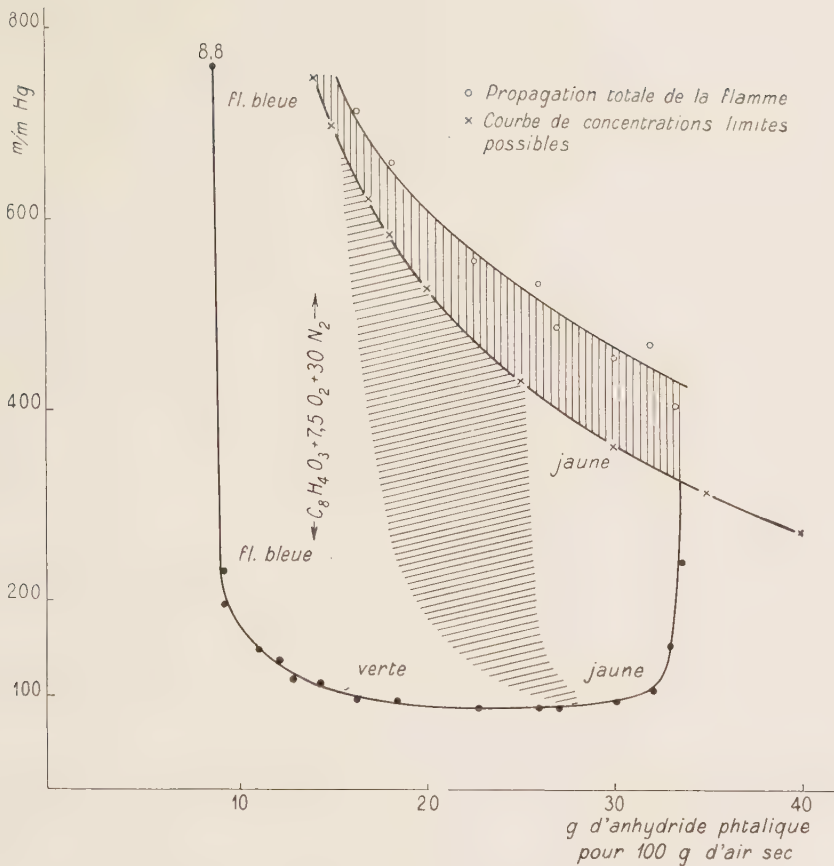


Fig. 35. — Anhydride phtalique-air (isotherme à 150°C)

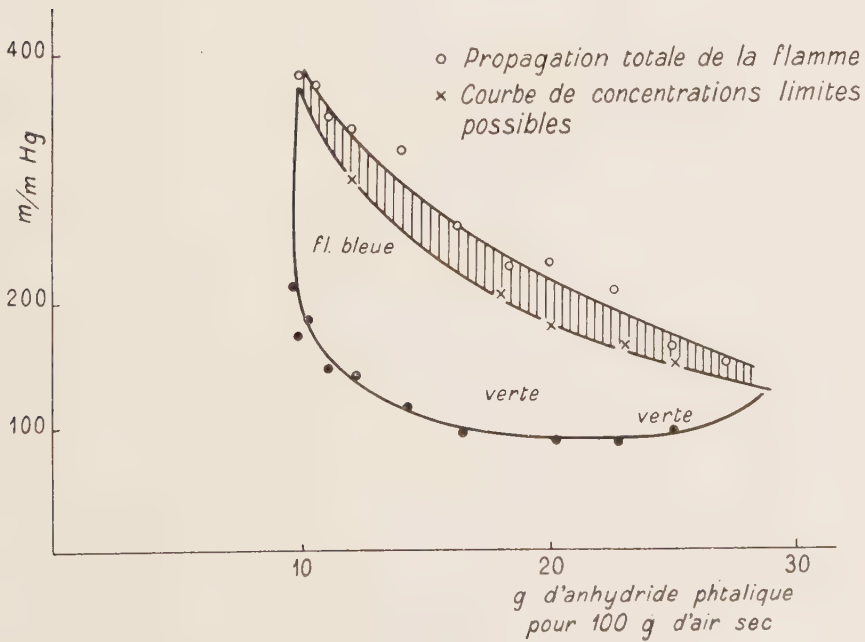
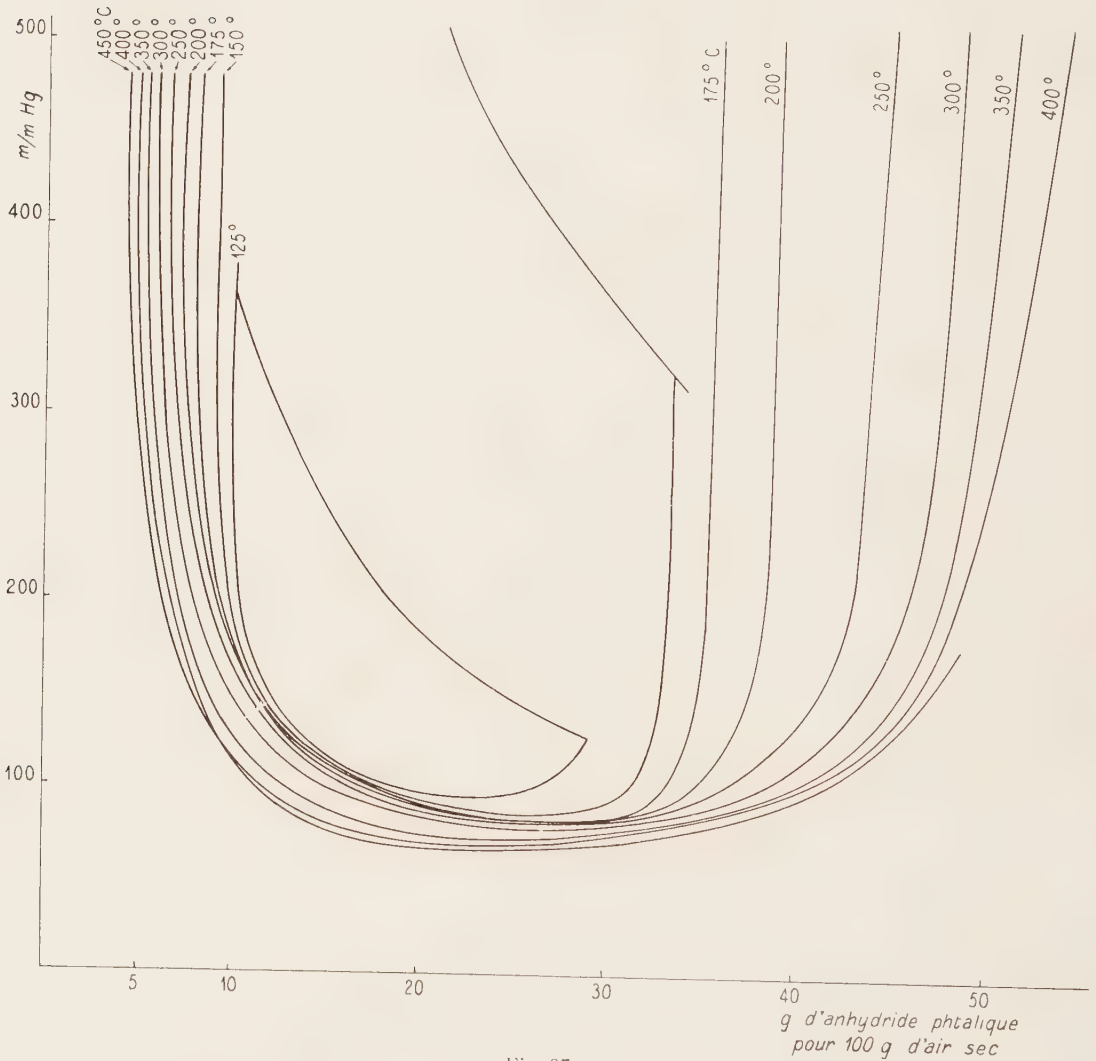


Fig. 36. — Anhydride phtalique-air (isotherme à 125°C)

ne se place pas très loin de notre courbe des pressions calculées. La zone de transition des flammes bleues aux jaunes prend une largeur plus importante :

- limite inférieure : 8,8 g d'anhydride phtalique pour 100 g d'air sec;
- pression critique : 85 mm de mercure.



La section isotherme à 125° C, comme le montre le diagramme (*fig. 36*), est réduite à un rudiment. Il n'y a plus de limite inférieure à la pression atmosphérique. Nous notons bien que nous nous trouvons à une température inférieure au point éclair. La limite de propagabilité coïncide assez bien avec la courbe des pressions calculées. La pression critique se situe à 90 mm de mercure, et nous ne trouvons plus, aux basses pressions qui restent accessibles, que des flammes bleues et vertes.

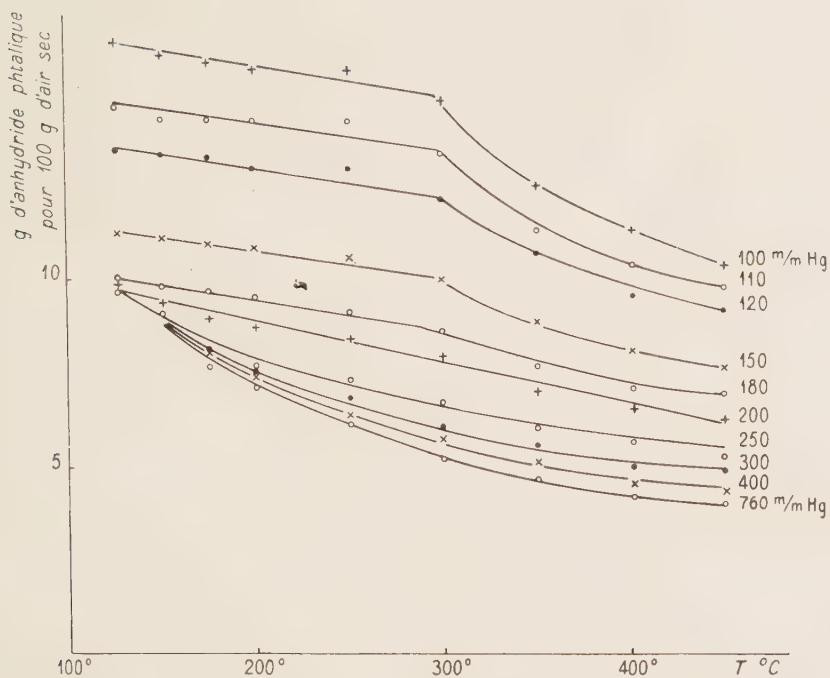


Fig. 38. — Anhydride phtalique-air
Sections isobares du domaine d'inflammabilité à la limite inférieure

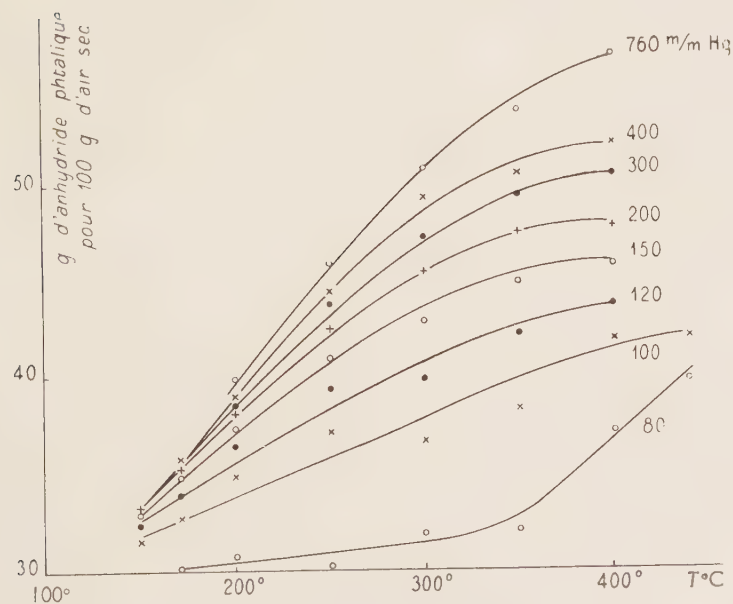


Fig. 39. — Anhydride phtalique-air
Sections isobares du domaine d'inflammabilité à la limite supérieure

Alors que pour le naphthalène cela ne s'était jamais produit, nous avons pu observer à plusieurs reprises, à des températures bien plus basses que celle de l'isotherme critique, que nous considérons être approximativement celle de 125° C, des coups de poussières assez violents, mais uniquement avec des concentrations élevées en anhydride phtalique.

Le diagramme (*fig. 37*) contient l'ensemble des isothermes que nous traçons à une échelle des pressions doublée. Il saute aux yeux combien les limites d'inflammabilité sont plus écartées que celles du naphthalène. Ceci peut trouver une explication immédiate,

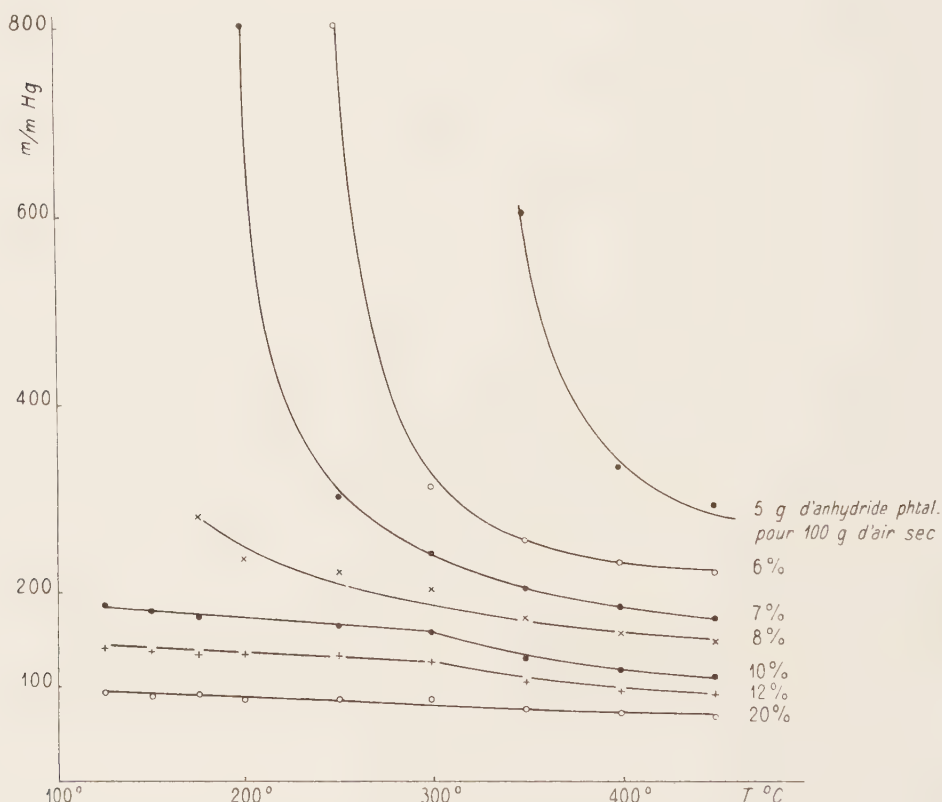


Fig. 40. — Anhydride phtalique-air
Sections isoconcentrations du domaine d'inflammabilité à la limite inférieure

sachant que la molécule d'anhydride phtalique, plus lourde que la molécule de naphthalène, contient en réalité moins d'éléments combustibles et, d'autre part, une proportion importante d'atomes comburants. Nous avons spécialement présenté tous les résultats à l'échelle que nous avons adoptée pour le naphthalène.

Nous ne ferons pas le commentaire détaillé du diagramme (*fig. 37*). Une bien meilleure idée de l'évolution des phénomènes est fournie par le tracé des sections isobares et isoconcentrations.

Sur le diagramme (*fig. 38*) nous reproduisons à grande échelle des concentrations une famille de sections isobares du domaine d'inflammabilité à la limite inférieure.

Cette limite se déplace vers les concentrations plus faibles en combustible quand la température initiale des gaz augmente. Aux très basses pressions, la variation est d'abord faible, pour ne pas dire négligeable, jusqu'à 300° C, puis devient plus importante. Elle est presque rectiligne à 200 mm de mercure. Au-dessous, elle reste parfaitement régulière et continue, assez rapide aux basses températures, et de moins en moins rapide aux températures élevées. En résumé, la limite inférieure se déplace dans le sens prévu par la théorie et la variation est parfaitement régulière, sauf aux très basses pressions où elle s'accroît nettement à 300° C.

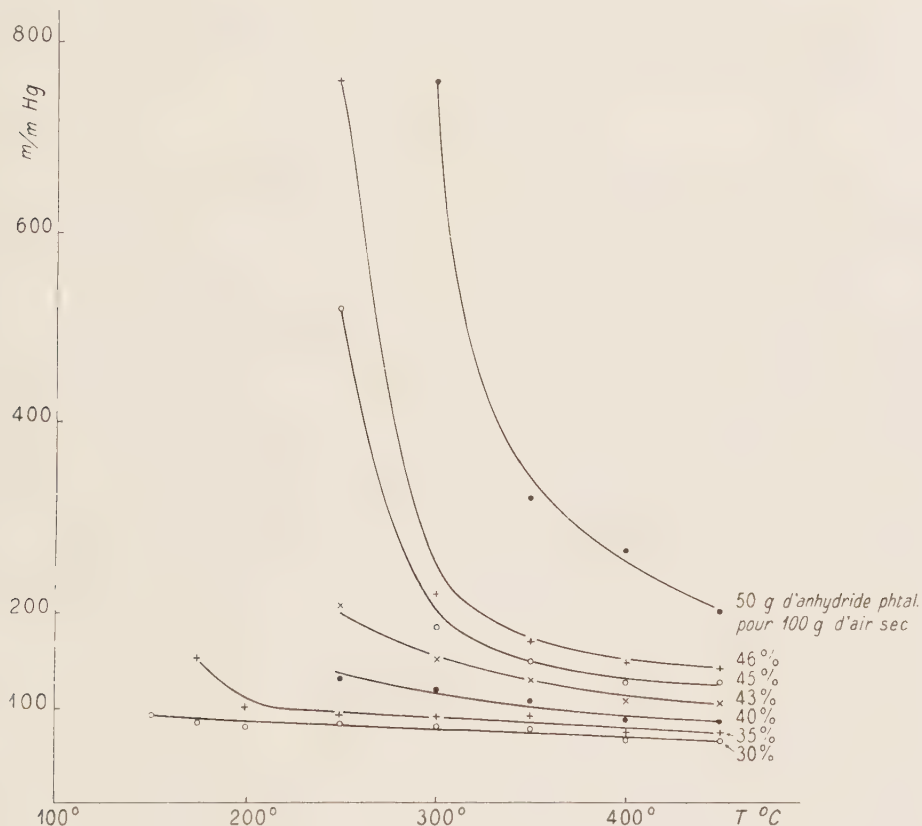


Fig. 41. — Anhydride phtalique-air
Sections isoconcentrations du domaine d'inflammabilité à la limite supérieure

La même famille de courbes, tracées à une échelle des concentrations semblable dans le diagramme (*fig. 39*), met en évidence le déplacement de la limite supérieure d'inflammabilité en fonction de la température des gaz frais, à diverses pressions. De la pression atmosphérique jusqu'à 150 mm de mercure, les points s'alignent parfaitement bien, et nous constatons que la limite supérieure d'inflammabilité progresse vers les plus fortes concentrations en combustible quand la température initiale s'élève. Elle semble toutefois tendre vers une limite, comme le montre le sens de la courbure des sections isobares, ce qui est logiquement bien concevable. A 120 et 100 mm de mercure, les points s'alignent moins bien, mais le sens de la variation est manifestement conservé. Cependant,

à 80 mm de mercure, à peu près la pression critique, l'allure de la courbe est moins satisfaisante *a priori*; ceci provient du fait que nous n'avons pu retenir expérimentalement que des variations absolument négligeables de la pression aux environs de la pression critique et pour des températures allant jusqu'à 300° C, comme le montre d'ailleurs le groupement compact de toutes les isothermes entre 25 et 30 g de combustible pour 100 g d'air, sur le diagramme d'ensemble (*fig. 37*). Dans l'ensemble, la famille d'isobares (*fig. 39*) indique que le sens de la variation expérimentale de la limite supérieure en fonction de la température des gaz frais est parfaitement celui attendu par la théorie.

La série de sections isoconcentrations (*fig. 40*) à la limite inférieure montre encore un abaissement régulier, très important aux faibles concentrations en combustible, de

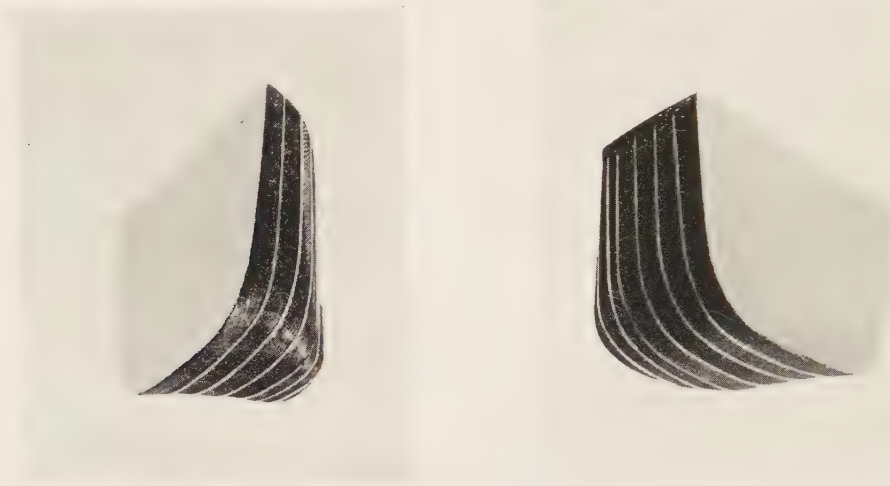


Fig. 12

la pression limite. Ceci signifie tout simplement, et ne confirme qu'une évidence normale, qu'aux environs de la limite d'inflammabilité, la pression limite d'inflammabilité varie beaucoup avec la température. Dès que la concentration s'en écarte, comme nous le voyons sur la courbe à 8 g pour 100 g d'air, elle varie nettement moins. Pour une richesse approchant davantage de la proportion stoechiométrique (10 et 12 g), la courbe linéaire accuse une pente presque négligeable jusqu'à 300° C; au delà, la variation n'est plus rectiligne, et un peu plus importante, alors qu'à 20 g %, elle devient rectiligne et à peu près négligeable sur toute l'étendue du domaine.

Les sections isoconcentrations (*fig. 41*) à la limite supérieure accusent le même caractère, si l'on commence à faire leur description par les plus fortes concentrations. La dernière courbe, à 30 g %, est également rectiligne. Entre 20 et 30 g s'échelonnent les mélanges qui fournissent, aux différentes températures, la pression critique d'inflammation.

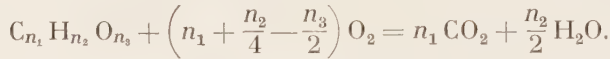
Nous pouvons encore, à présent, imaginer le domaine complet d'inflammabilité dans l'espace. Sa forme est parfaitement régulière, les faibles variations de la pression limite et de la pression critique, aux richesses moyennes et aux faibles excès en combustible, sont à peine décelables. Reproduit à la même échelle, le domaine est considérablement plus étendu que celui du naphthalène, et le petit creux à la limite supérieure aux basses pressions n'existe pas. La *figure 42* représente des photographies de ce domaine que nous avons réalisé par assemblage des sections isothermes découpées dans du bois, l'épaisseur des tranches étant choisie à l'échelle des températures.

Nous pourrions ici faire de nouveau les réflexions qui terminent le chapitre III sur l'inflammation du naphthalène.

CHAPITRE VI

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES EN RELATION AVEC LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DU CHAPITRE V

Si un composé de formule générale $C_{n_1} H_{n_2} O_{n_3}$ brûle dans l'air, nous définissons encore une proportion stoechiométrique pour laquelle le combustible réagit avec l'oxygène de l'air pour fournir après combustion complète de l'anhydride carbonique et de l'eau :



Dans le cas de l'anhydride phtalique, $n_1 = 8$, $n_2 = 4$ et $n_3 = 3$. En tenant compte de la proportion d'oxygène dans l'air qui est de 21 % :

$$\sigma_s = \frac{1}{\left(n_1 + \frac{n_2}{4} - \frac{n_3}{2} \right) 4,76} = \frac{1}{7,5 \cdot 4,76} = \frac{1}{35,7} = 2,8 \text{ volumes pour 100 volumes d'air.}$$

La concentration la plus souvent employée est exprimée par le rapport de la pression partielle d'un constituant à la pression totale, c'est le nombre de volumes de combustible pour 100 volumes de mélange, ou :

$$\sigma_{s'} = \frac{1}{1 + \left(n_1 + \frac{n_2}{4} - \frac{n_3}{2} \right) 4,76} = \frac{1}{36,7} = 2,72 \text{ \%}.$$

Pour exprimer la concentration stoechiométrique en masses de façon à employer les mêmes unités que dans la partie expérimentale, nous procéderons ainsi :

$$\sigma_{1s} = \frac{M}{\left(n_1 + \frac{n_2}{4} - \frac{n_3}{2} \right) M_{0_2}}.$$

Il faut tenir compte de la proportion de gaz inerte pour exprimer cette concentration par rapport à l'air, la proportion d'oxygène étant de 23,2 % et $M = 148$:

$$\sigma_{1s} = \frac{M \cdot 100}{\left(n_1 + \frac{n_2}{4} - \frac{n_3}{2} \right) M_{0_2} \cdot \frac{100}{23,2}} = \frac{23,2 M}{\left(n_1 + \frac{n_2}{4} - \frac{n_3}{2} \right) M_{0_2}} = \frac{3433,6}{240} = 14,3 \text{ g pour 100 g d'air,}$$

ou encore :

$$\sigma_{1s'} = \frac{M \cdot 100}{M + \frac{\left(n_1 + \frac{n_2}{4} - \frac{n_3}{2}\right) M_{0s} \cdot 100}{23,2}} = \frac{100 \cdot 148}{148 + \frac{7,5 \cdot 3200}{23,2}} = 12,5 \text{ g pour 100 g de mélange.}$$

Nous allons condenser le plus possible le raisonnement qui suit. Si la théorie que nous avons appliquée à l'inflammation du naphtalène est susceptible de rendre compte des phénomènes que nous avons exposés dans le chapitre précédent en décrivant celle de l'anhydride phtalique, nous devons encore trouver une quantité $\varepsilon_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_s}$, rapport de la concentration en combustible à la limite inférieure, à la quantité stoechiométrique, égale à environ 0,5. Autrement dit, la limite inférieure d'inflammabilité doit se trouver à une concentration environ un demi-stoechiométrique.

Consignons nos résultats dans un tableau, après avoir converti toutes les concentrations en parties d'anhydride phtalique pour cent parties de mélange, c'est-à-dire en employant les $\sigma_{i'}$ et $\sigma_{s'}$:

TABLEAU III

T ° C	$\sigma_{1i'}$ g/100	$\sigma_{1s'}$	ε_{1i}	$\sigma_{i'}$ vol/100	$\sigma_{s'}$	ε_i
450	3,94	12,5	0,31	0,80	2,72	0,30
400	4,12	12,5	0,33	0,84	2,72	0,31
350	4,49	12,5	0,36	0,92	2,72	0,34
300	5,03	12,5	0,40	1,04	2,72	0,38
250	5,84	12,5	0,47	1,21	2,72	0,44
200	6,71	12,5	0,54	1,40	2,72	0,52
175	7,23	12,5	0,58	1,52	2,72	0,56
150	8,09	12,5	0,65	1,72	2,72	0,63

La courbe (fig. 43) illustre les résultats consignés dans ce tableau.

Les points s'alignent de façon tout à fait correcte, la valeur de 0,55 prévue par la théorie est encore très bien encadrée et l'allure de la courbe est celle qu'il fallait attendre. L'augmentation de la température initiale déplace ε_i vers les plus petites valeurs, ce qui correspond bien à une variation vers les plus faibles concentrations en combustible de la limite inférieure d'inflammabilité.

En procédant de la même façon que pour la naphtalène à partir de l'équation (4) du chapitre IV, qui est :

$$(4) \ln \left[\frac{1 + \frac{1}{\tau_f} \sqrt{\frac{4}{b}}}{\frac{\tau_f}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4}{b}} \right)} \cdot 1,9 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1 - \sigma_s}{Q' \sigma_s} \cdot \frac{T_0^* V^4}{\left(\ln \frac{V}{17,5} \right)^2} \right] \approx \tau_f \approx \frac{75,5}{T_0^* \left(1 + \frac{a \varepsilon}{T_0^*} \right)}$$

il nous reste également la ressource de calculer ε_i à 450° C en procédant par soustraction de deux équations (4) renfermant l'une la valeur expérimentale à 150° C, l'autre ε_i' comme inconnue à la température choisie, pour faire disparaître les termes constants et électriques, puis par approximations successives. Il faut cette fois-ci encore calculer la valeur exacte de la constante a qui rentre dans le terme contenant l'inconnue. Les remarques que nous avons formulées lors de l'étude mathématique de la variation de la limite inférieure du naphthalène restent naturellement valables. Or :

$$a = \frac{Q' \sigma_s}{M_0 \bar{c}_p \cdot 300}$$

Nous nous souvenons que $M_0 \bar{c}_p \approx 10 \text{ cal/}^\circ$. Il faut encore calculer Q' , et nous trouvons la valeur correcte de $Q' = 790$ kilocalories. Alors :

$$a = \frac{Q' \sigma_s}{M_0 \bar{c}_p \cdot 300} = 7,17$$

grandeur qui tombe dans les limites attendues et requises pour l'accord avec la théorie. a possède bien sensiblement la même valeur que pour le naphthalène et a le caractère d'une constante commune à un nombre considérable de combustibles, soit hydrocarbures, soit composés oxygénés organiques. L'anhydride phtalique, par conséquent, se range également parmi le nombre des combustibles desquels l'on peut attendre qu'ils fournissent des résultats expérimentaux interprétables par la théorie.

Donc :

$$\varepsilon_i = 0,65 \quad \text{pour} \quad T_{01}^* = \frac{423}{300}$$

et nous cherchons ε_i' pour $T_{02}^* = \frac{723}{300}$. Tous calculs faits comme au chapitre IV, nous trouvons $\varepsilon_i' = 0,40$ et, par conséquent, un accord parfaitement satisfaisant entre l'expérience et la théorie.

La théorie prévoit quantitativement la variation de la limite d'inflammabilité que nous trouvons expérimentalement en fonction de la température. Le résultat est d'autant plus satisfaisant que le cours des longs calculs qui ont été nécessaires à l'établissement de l'équation (4), et par la suite lors de la résolution, a eu souvent pour conséquence l'emploi de valeurs approchées ou arrondies de certaines constantes.

Mais l'équation (4) possède encore une autre qualité. A partir d'une limite inférieure d'inflammabilité mesurée expérimentalement pour un certain composé dans des conditions déterminées, elle permet de calculer la limite inférieure avec une très bonne approximation pour un combustible quelconque dans des conditions identiques. Il faut noter qu'il existe évidemment quelques exceptions, mais elles peuvent être prévues par la théorie. Nous ne nous arrêterons pas sur ce point car tel n'est pas le but de ce travail. Nous aurions donc pu, connaissant nos résultats pour le naphthalène, prévoir théoriquement les résultats que devait nous fournir l'anhydride phtalique.

D'un autre côté, s'il est possible de connaître les caractéristiques électriques du circuit qui fournit l'étincelle, l'équation (4) rend réalisable un calcul absolu des limites d'inflammabilité.

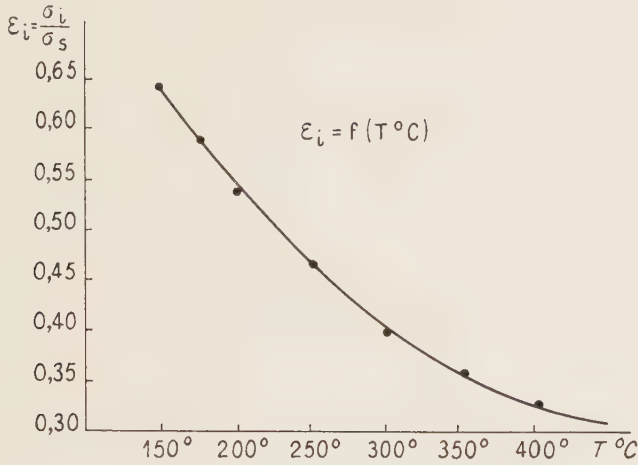


Fig. 43. — Anhydride phtalique

Nous ne répéterons pas le raisonnement relatif à la limite supérieure, qui serait le calque de celui du chapitre IV, et nous citerons uniquement les principaux résultats. C'est $\delta_{sup} = \frac{1-\sigma}{1-\sigma_s}$ qui doit prendre une valeur déterminée, inférieure à l'unité, et se situer aux environs de 0,94. Cette valeur correspond à l'emploi, dans les calculs qui l'ont

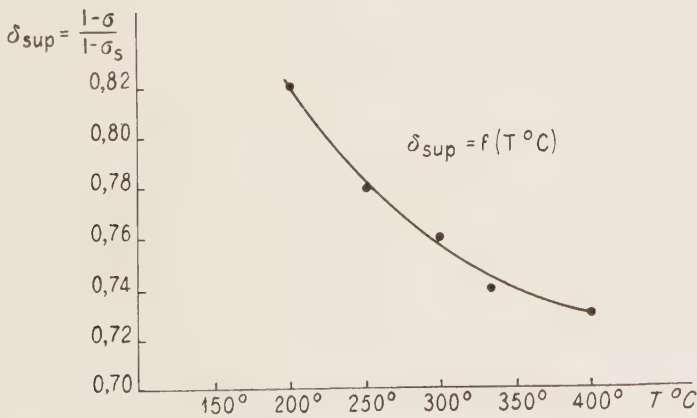


Fig. 44. — Anhydride phtalique

fournie, des concentrations volumétriques, et qu'il est courant d'utiliser davantage par suite de leur détermination expérimentale immédiate et pratique par simple mesure d'une pression partielle. Nous connaissons les raisons qui nous ont obligés d'employer les concentrations massiques. Donc, pour nous placer dans des conditions identiques

à celles qui ont servi à déterminer cette valeur de δ_{sup} , nous ferons ici encore la conversion de nos concentrations, et nous calculerons deux séries de δ_{sup} . Le tableau IV ci-dessous rend compte des résultats :

TABLEAU IV

T ° C	σ_{sup} g/100	$\sigma_{1s'}$	δ_{sup}	σ_{sup} vol/100	$\sigma_{s'}$	$\delta_{\text{sup}} = \frac{1 - \sigma}{1 - \sigma_s}$
450		12,5			2,72	
400	36,3	12,5	0,73	10,1	2,72	0,92
350	35,1	12,5	0,74	9,6	2,72	0,93
300	33,8	12,5	0,76	9,1	2,72	0,93
250	31,5	12,5	0,78	8,2	2,72	0,94
200	28,6	12,5	0,82	7,2	2,72	0,95

D'une part, il renferme bien la valeur de $\delta_{\text{sup}} = 0,94$ qui établit l'accord parfait avec les prévisions théoriques. D'autre part, il contient une série de valeurs légèrement différentes, mais du même ordre de grandeur que la série similaire établie pour le naphtalène, et qui, par sa variation plus prononcée, rend plus nettement compte de l'évolution de la limite supérieure d'inflammabilité avec la température initiale du mélange gazeux. La courbe (*fig. 44*) illustre graphiquement cette variation. La limite supérieure d'inflammabilité se déplace vers les plus fortes concentrations quand la température initiale augmente.

CHAPITRE VII

CONCLUSIONS

L'étude de la propagation des flammes, et notamment la détermination des limites d'inflammabilité, a fait l'objet, depuis surtout une vingtaine d'années, d'un nombre considérable de recherches. Nous avons apporté une certaine contribution à ces questions en abordant un problème dont la solution expérimentale a préoccupé certains spécialistes de la combustion. C'est l'inflammation des mélanges avec l'air de composés solides ou liquides à la température ambiante, avec une faible tension de vapeur, et qui, par conséquent, risquent d'entraîner des erreurs importantes dans les mesures par suite de leur condensation facile.

Nous avons été obligés pour cela de surmonter les obstacles qui rendent inapplicables les méthodes classiques de mesure des concentrations, de réalisation, d'homogénéisation et de conservation des mélanges gazeux. Ce sont ces difficultés qui avaient jusqu'à présent empêché une investigation expérimentale précise et un contrôle théorique dans le domaine de l'inflammation de ces combustibles. Nous y avons réussi en employant un appareillage pouvant paraître assez complexe, mais qui nous a donné entière satisfaction par son fonctionnement et la précision des mesures. En déterminant par pesée les concentrations en combustible, nous avons pu suppléer avantageusement et sans complications à la méthode plus couramment pratiquée, qui consiste à mesurer la pression partielle de l'un des constituants.

Nous pensons avoir ainsi obtenu un ensemble homogène et précis de résultats.

Le Professeur BECHERT vient de proposer tout récemment une théorie des limites d'inflammabilité qui explique à peu près tous les phénomènes normaux observés expérimentalement. Cette théorie est quantitative à la limite inférieure, mais n'est plus que grossièrement approchée à la limite supérieure. En utilisant à la fois les principes de l'hydrodynamique, de la thermodynamique et de la théorie cinétique des gaz, la flamme est envisagée comme un phénomène couplé d'écoulement gazeux, de conduction thermique et de réactions chimiques. Mais des approximations et des schématisations demeurent indispensables, notamment en ce qui concerne la cinétique des réactions

chimiques. Nos résultats sont parfaitement conformes à sa théorie, ils sont également conformes aux prévisions qualitatives des théories plus anciennes, et notamment de la théorie thermique.

Le domaine d'inflammabilité des mélanges de vapeurs de combustible avec l'air, dans la mesure où des phénomènes de combustion lente n'introduisent pas de complications, est limité par une surface dans l'espace des coordonnées pressions, concentrations et températures, de forme relativement simple. En chaque point situé à l'intérieur de ce domaine, les conditions présentes permettent d'enflammer le mélange gazeux, et la flamme se propage. Nous insistons particulièrement sur le fait que nos domaines représentent en réalité les limites de propagabilité des flammes car c'est dans ce sens que s'entend la définition de la limite d'inflammabilité qui nous vient de LE CHATELIER.

Les limites d'inflammabilité dépendent des conditions expérimentales qui sont autant de facteurs variables. Nous avons choisi d'étudier l'influence de la température initiale des gaz frais, en maintenant constantes le plus rigoureusement possible les autres grandeurs. La limite inférieure d'inflammabilité se déplace vers les plus faibles concentrations en combustible quand la température initiale augmente. Mais sa variation tend nettement vers une limite quand cette température devient assez élevée. Il en est de même de la limite supérieure qui, elle, se déplace vers les plus fortes concentrations. La variation de la limite supérieure est plus forte que celle de la limite inférieure, sans être toutefois très importante dans le cas du naphthalène, mais appréciable pour l'anhydride phthalique. Le sens de la variation de la limite supérieure aux basses pressions peut ne pas être aussi simple et régulier qu'on ne l'attendrait, ou comme le prévoit la théorie, et des anomalies peuvent se trouver, difficiles à expliquer, ou encore complètement inexplicables. C'est le cas du naphthalène. Il est vrai que l'irrégularité que nous observons est fort peu importante, mais elle existe, alors qu'elle ne se retrouve pas avec l'anhydride phthalique. Or, la différence fondamentale qui existe entre les deux composés est que la molécule de l'un renferme une quantité importante d'oxygène, dont l'autre est entièrement dépourvue. Une hypothèse assez logique semble donc être d'attribuer à la diffusion une part importante de la responsabilité dans cet état de choses. En effet, le naphthalène étant dépourvu de cette ressource précieuse de disposer en permanence d'une quantité de comburant considérable, il arriverait un moment où la diffusion ne peut plus subvenir suffisamment aux besoins énormes de la flamme, qui alors cesse de se propager. Car ce sont bien des propagations partielles d'une inflammation nettement perceptibles que nous observons à l'endroit de cet accident particulier au naphthalène à la limite supérieure et aux basses pressions. Cette idée se retrouve dans certaines vues actuelles qui sont mises à contribution dans l'espoir de rendre la théorie plus satisfaisante à la limite supérieure d'inflammabilité [59].

Il est vrai que nous ne trouvons pas rigoureusement les résultats précurseurs de JONES et collaborateurs, mais bien l'ordre de grandeur. Ceci provient, d'une part, de ce que nous avons travaillé en propagation horizontale. D'autre part, nous avons employé des moyens plus modernes et donné à nos recherches un caractère de précision et de systématique en vue de leur interprétation théorique, qui n'étaient pas recherchés par ces auteurs à peu près uniquement préoccupés de la prévention des accidents dans l'industrie chimique.

Il est absolument remarquable que les résultats trouvés dans l'étude de deux composés aussi différents par leur composition chimique et leurs propriétés se placent tellement près des prévisions théoriques. Nous venons de faire le contrôle d'un aspect de la nouvelle théorie de Bechert.

La pression limite d'inflammabilité varie fort peu avec la température initiale des gaz frais, et également la pression critique qui, par ailleurs, reste toujours dans les mêmes limites de concentrations.

L'augmentation de la température initiale reste qualitativement sans aucun effet observable sur l'aspect des flammes à travers le domaine d'inflammabilité.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. DAVY. — *Works*, London VI. 9 (1839-40). *Roy. Soc. Phil. Trans.*, p. 1 (1816); *Ann. Ch. Phys.*, 1830, 1, 136.
- [2] MAILLARD et LE CHATELIER. — *Ann. des Mines* IV, p. 274 (1883).
- [3] E. BARTHOLOMÉ et C. HERMANN. — *Z. Elektrochem.* 54 (1950), 165.
- [4] A. EÜCKEN. — Muller-Pouillet, *Lehrbuch der Physik*. II Aufl., III, 859.
- [5] CRUSSARD. — *Comp. Rend.* 158, p. 125, 1914, et p. 340.
JOUGUET et CRUSSARD. — *Comp. Rend.* 168, p. 820, 1919.
- [6] JOUGUET. — *C.R. Acad. Sci.* 156, p. 872, 1915, 179, p. 454, 1924.
- [7] NUSSELT. — *Z. Ver. deutsch. Ing.* 59 (1915), p. 872.
- [8] W. PAYMAN et R. V. WHEELER. — *Fuel Sci. Pract.* 8 (1929), 4.
- [9] W. JOST. — *Explosions-und Verbrennungsvorgänge in Gasen*, Springer, 1938.
- [10] J. B. ZELDOWITSCH et D. A. FRANK-KAMENETZKY. — *Acta physicoch. U.S.S.R.* 9 (1938), 341.
J. B. ZELDOWITSCH et N. SEMENOFF. — *J. exp. theor. Physik* (russ.) 10 (1940), 1116 et 1427.
- [11] LEWIS et V. ELBE. — *J. Chem. Physiks* 2 (1934), 537; *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Cambridge, 1938.
- [12] E. BARTHOLOMÉ. — *Naturwissensch.* 36 (1949), 171.
- [13] K. BECHERT. — *Z. Naturforsch.* 3 a (1948), 584; *Ann. Physik* (6) 4 (1949), 191, (6) 5 (1950), 349.
- [14] W. JOST et L. v. MÜFFLING. — *Z. Physik. Chem. (A)* 181 (1938), 208.
- [15] SACHSE. — *Z. Physik. Chem. (A)* 180 (1937), 305.
- [16] DAMKÖHLER. — *Chemie-Ingenieur Bd. III*, 1.
- [17] R. F. STRICKLAND-CONSTABLE. — *III Symposium on Comb. Flame and Expl. Phenomena*, Madison, 1948.
- [18] H. BERRENS. — *Z. Physik. Chem.* 195 (1950), n° 3, 225; 195 (1950), n°s 5 6, 329.
- [19] W. JOST. — *Z. Physik. Chem.* 195 (1950), n°s 5 6, 321.
- [20] J. C. HIRSCHFELDER et C. F. CURTISS. — *III Symposium on Comb. Flame and Expl. Phenomena*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1949, p. 121.
M. HENKEL, W. P. SPAULDING, J. C. HIRSCHFELDER. — *Id.*, p. 127.
M. J. HENKEL, H. HUMMEL, W. P. SPAULDING. — *Id.*, p. 135.
- [21] LEWIS et V. ELBE. — *J. Chem. Physiks* 15 (1947), 803.
- [22] JOHN B. FENN. — *Industr. and Engng. Chem.* 43 (1951), n° 12, 2865.
- [23] K. BECHERT. — *Z. Naturforsch.* 3 a (1948), 584; *Ann. Physik* 6 (1949) 4, n° 5, 191; *Naturwissensch.* 37 (1950), n° 5, 112; *Ann. Physik.* 6 (1950), 5, 349; *Z. Elektrochem* 54 (1950), n° 4, 289.
- [24] VAN TIGGELEN. — *Bull. Soc. Chim. Belg.* 58 (1949), 259.
- [25] H. F. COWARD et W. PAYMAN. — *Chem. Rev.* 29, 359 (1937).

- [26] E. BARTHOLOMÉ. — *Die Naturwissensch.* (1949), 7, 206.
- [27] H. SACHSE. — *Z. Physik. Chem. (B)*, 33 (1936), 229.
- [28] WHEELER. — *J. Chem. Soc.* 117 (1920), p. 903.
- [29] TAYLOR-JONES, WHEELER, MORGAN. — *Phil. Mag.* 43 (1922), 359.
- [30] W. JOST. — *Z. Physik. Chem.* 196 (1950), 4, 298; *Z. Elektrochem.* 55 (1951), n° 113, 55 (1951), n° 1, 17.
- [31] FINCH et COVEN. — *Proc. Roy. Soc. A* 116 (1927), 529.
- [32] FINCH et THOMPSON. — *Proc. Roy. Soc. A* 134 (1931), 343; A 129 (1930), 314.
- [33] K. BECHERT. — *Ann. Physik.* 6 (1950), 7, nos 3-4, 121.
- [34] BETHE. — *Ann. Physik.* (5) (1940), 5, 371 et 378.
- [35] LEWIS et v. ELBE. — *Combustion, Flames and Explos. of Gases*, Academic Press, New-York (1951), 369.
- [36] K. BECHERT. — *Ann. Physik.* 6 (1950), 7, nos 3/4, 114.
- [37] G. W. JONES. — *Chem. Rev.* 22 (1938), 1, 1-26.
- [38] PANNETIER. — Thèse, Paris, 1948.
- [39] ELSTON. — Thèse, Paris, 1949.
- [40] DI PIAZZA, M. GERSTEIN et R. C. WEAST. — *Ind. and Engng. Chem.*, déc. 1951.
- [41] FRÉLING. — Thèse à paraître.
- [42] DUGLEUX. — Thèse, Paris, 1949.
- [43] MAREK et HAHN. — *The Catalytic Oxydation of Organic Compounds in the vapor phase*, The Chemical Catalog Company, 1932.
- [44] BIELINSKI. — *Przegląd Chemiczny*, n° 10, p. 220.
- [45] G. W. JONES, R. E. KENNEDY, G. S. SCOTT. — Report of Investigations R.I. 3597, déc. 1941, Bureaux of Mines U.S.A.
- [46] G. W. JONES, G. S. SCOTT. — Report of Investigations R.I. 3881, mai 1946, Bureau of Mines U.S.A.
- [47] G. S. SCOTT, G. W. JONES, F. E. SCOTT. — *Analytical Chemistry* 20 (1948), 3, 238.
- [48] EMANUEL. — *Obmen Opytom i Tekhnika Laboratornej Raboty*, 1948, n° 3, 347-349.
- [49] GLIWITZKY. — *Feuerschutz* 19 (1939), 80.
- [50] DAMKÖHLER et SANDER. — *Z. Elektrochem.* 48 (1942), 10, 523; 48 (1942), 10, 545.
- [51] BURKE et SCHUMANN. — *Ind. engin. Chem.* 20 (1928), 998.
- [52] W. JOST. — *Explosions-und Verbrennungsvorgänge in Gasen*, Springer, 1938.
- [53] MELVILLE et FARKAS. — *Experimental Methods in Gas Reactions*, Mac Millan and Co., London, 1939.
- [54] *International Critical Tables*, vol. 3, 1928, p. 208.
- [55] H. BEHRENS. — *Z. Physik. Chemie* 196 (1950), 1-3, 78; *Z. Elektrochem.* 56 (1952), 3, 205.
- [56] Bureau of Mines U.S.A., Bulletin 503.
- [57] JONES, ZABETAKIS. — Bureau of Mines U.S.A., Report of Investigations 4671.
- [58] STULL. — Vapor pressure of pure Substances, *Ind. and Eng. Chem.*, vol. 39, n° 4, 526.
- [59] K. BECHERT. — Communication personnelle.
- [60] EGLOFF. — *Reactions of pure Hydrocarbons*, Reinhold Publishing Corporation, 1937.
- [61] MAREK et HAHN. — *The Catalytic Oxydation of Organic Compounds in the vapor phase*, The Chemical Catalog Co., 1932.
- [62] W. JOST. — *Explosions-und Verbrennungsvorgänge in Gasen*, Springer, Berlin, 1939.
- [63] E. JUSTI. — *Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation von Gasen*, Springer, Berlin, 1938.

- [64] LAFFITTE. — *Propagation des flammes dans les mélanges gazeux*, Actualités Scientifiques, 773.
W. JOST. — *Loc. cit.*
SEMENOFF. — *Chemical Kinetiks and Chain Reactions*, 1935.
LEWIS. — *Combustion, Flames and Explos. of Gases*, 2^e éd.
Third Symposium on Combustion Flame and Explosion Phenomena, Baltimore, Maryland, The Williams Wilkings Co., 1949.
BONE AND TOWNEND. — *Flame and Combustion in Gases*, Longmans Green and Co., London, 1927.
- [65] NEUBERT. — *Z. Angew. Physik* 4 (1952), n^o 4, 121.
- [66] LAFFITTE. — *Loc. cit.*
- [67] NIELSEN. — *Forsch.* 4 (1933), 300.
- [68] GUDERLEY. — *Z. Angew. Math. Mech.* 18 (1938), 285.
- [69] W. JOST. — *Loc. cit.*, pp. 140-142.
- [70] LEWIS et v. ELBE. — *J. Chem. Physiks* 2 (1934), 283.
- [71] GUÉNOCHE. — Communication personnelle.
- [72] SCOTT, ZABETAKIS, JONES. — *Ind. and Engng. Chem.* 43, 2120/2124 (1951, sept).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

ÉTAT ACTUEL DE LA PHYSIQUE DES LUMINOPHORES

Vu et approuvé :

Paris, le 8 janvier 1953.

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences :

l'Assesseur,

Robert L É V Y.

Vu et permis d'imprimer :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris :
le Vice-Président du Conseil de l'Université,

G. D A V Y.



IMPRIMERIE

